



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

TESIS DOCTORAL

**APORTACIONES AL DIAGNÓSTICO DE
TRANSFORMADORES DE POTENCIA MEDIANTE EL
ANÁLISIS DE COMPUESTOS FURÁNICOS EN EL ACEITE**

Autor:

D. Domingo Javier Urquiza Cuadros

Directores:

Dra. D^a. María Belén García de Burgos

Dr. D. Juan Carlos Burgos Díaz

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

Leganés, septiembre 2017

TESIS DOCTORAL

**APORTACIONES AL DIAGNÓSTICO DE TRANSFORMADORES DE
POTENCIA MEDIANTE EL ANÁLISIS DE COMPUESTOS FURÁNICOS EN
EL ACEITE**

Autor: D. Domingo Javier Urquiza Cuadros

Directores: Dra. D^a María Belén García de Burgos
Dr. D. Juan Carlos Burgos Díaz

Firma del tribunal calificador.

Presidente:

Secretario:

Vocal:

Calificación:

Leganés, septiembre 2017

Agradecimientos

Si bien este apartado queda fuera del objetivo de este documento, es necesario dejar plasmado mi agradecimiento al trabajo de muchas personas sin las cuales este documento no existiría.

Me gustaría expresar mi más profundo agradecimiento a mis directores de tesis y profesores M^a Belén García de Burgos y Juan Carlos Burgos Díaz. Quienes además de su trabajo y dedicación, me han brindado su conocimiento, experiencia y orientación durante todos estos años y en especial, durante estos últimos meses. Mis más sinceras gracias por el tiempo y esfuerzo dedicados a la culminación de este trabajo.

También quiero agradecer muy especialmente a CEIS y al Laboratorio Químico, la oportunidad de desarrollar este trabajo y aprender de la experiencias técnicas y personales que vienen compartiendo conmigo desde hace muchos años. Sin el apoyo directo de su director, José Luis Sánchez Álvarez-Campana y de la Jefa de Laboratorio, María Zabalegui este trabajo no podría haberse realizado.

Gracias también al Ministerio de Economía Industria y Competitividad y al Centro para el Desarrollo Tecnológico e Industrial por el importante apoyo financiero recibido.

A mi Universidad Carlos III de Madrid, en especial a su Dpto. de Ingeniería Eléctrica y al grupo de trabajo de transformadores de potencia y a la Universidad Rey Juan Carlos, en especial a Gilberto del Rosario del Centro de Apoyo Tecnológico.

A Aura, por estar siempre a mi lado, incondicionalmente, en los buenos y los malos momentos, a Javier, a Lucía, a mi familia y a mis amigos, a todos ellos, gracias por hacerme feliz.

Resumen

Los transformadores son equipos fundamentales en los sistemas eléctricos. Disponer de herramientas que permitan optimizar su operación y mantenimiento resulta fundamental para mejorar la fiabilidad de los sistemas y a su vez minimizar los costes asociados a interrupciones inesperadas del suministro. La estimación del grado de envejecimiento real de los equipos es importante de cara a programar la sustitución de los mismos, aprovechando al máximo su vida remanente, a determinar su máxima carga admisible y a programar de manera eficiente las reparaciones en campo y otras intervenciones.

El grado de envejecimiento de un transformador está ligado al grado de deterioro de su aislamiento sólido, ya que cuando este elemento envejece, reduce su resistencia a la tracción y por lo tanto la capacidad del transformador para soportar los esfuerzos dinámicos que se producen durante un cortocircuito.

El envejecimiento del papel aislante de un transformador se suele cuantificar por medio de su grado de polimerización. Cuando un aislamiento celulósico es sometido a sollicitaciones térmicas, las cadenas que componen su estructura se rompen. El grado de polimerización es una medida del número de monómeros de glucosa promedio en las cadenas de celulosa de una pieza de aislamiento. Otro parámetro mediante el cual se puede cuantificar el envejecimiento del aislamiento sólido es la resistencia a la tracción.

La medida directa del grado de polimerización del aislamiento de un transformador requeriría la extracción de muestras del aislamiento que recubre los arrollamientos, que es la zona en las que se alcanzan las mayores temperaturas durante la operación del equipo. En general no resulta posible por lo que es necesario recurrir a métodos indirectos para estimar el estado del aislamiento sólido del papel.

En esta tesis doctoral se propone la combinación de tres metodologías diferentes para estimar el grado de envejecimiento de un transformador en servicio y su vida remanente. En primer lugar, se ha desarrollado un modelo de estimación del grado de polimerización a partir de las condiciones de operación del transformador. Este modelo tiene en cuenta el contenido de humedad del aislamiento sólido. A diferencia de los modelos propuestos por otros autores, los ensayos empleados para desarrollar el modelo consideraron la presencia de cobre, que

actúa como catalizador de los procesos de envejecimiento del papel y del aceite y que siempre está presente en los transformadores reales.

En segundo lugar, se ha planteado un modelo para la estimación del grado de polimerización del papel a partir de la medida de la concentración de los compuestos furánicos en el aceite del transformador. Es bien sabido que los procesos de envejecimiento de los papeles aislantes generan compuestos furánicos, de los cuales el principal y más estable es el 2-Furfuraldehído (2FAL), de forma que el análisis de compuestos furánicos puede ser utilizado para estimar el grado de envejecimiento del papel aislante.

El modelo propuesto en la tesis tiene como variables de entrada la concentración de 2FAL en el aceite y el grado de humedad del aislamiento sólido. Se debe señalar que ningún otro modelo de furanos publicado hasta la fecha tiene en cuenta el efecto de esta variable, a pesar de que existen claras evidencias experimentales que demuestran su influencia. A lo largo de la tesis se demuestra que no tener en cuenta la humedad conduce a errores importantes en la interpretación de las medidas de los compuestos furánicos en transformadores con contenidos de humedad elevados.

Finalmente se propone un tercer método de evaluación del estado del aislamiento de los transformadores mediante la comparación de la concentración de 2FAL en un transformador con los contenidos típicos en unidades similares a este. Para ello se han obtenido valores de percentiles de 2FAL empleando para ello una base de datos con más de 28.000 registros de transformadores en servicio de distintas características en lo relativo a su tamaño, edad, modo de refrigeración, aplicación etc.

Mediante la combinación de las tres metodologías propuesta en la tesis, se espera llegar a un diagnóstico más fiable del estado del transformador y contribuir a lograr una mejor gestión de la vida de los equipos.

Abstract

Transformers are fundamental equipments in electrical systems. Having tools at our disposal to optimize their operation and maintenance is fundamental to improve the reliability of the systems and in turn to minimize the costs associated with unexpected interruptions of supply. The estimation of the real aging of the equipment is important in order to program the replacement of the equipment, to take full advantage of the remaining life, to determine the maximum permissible load and to efficiently schedule repairs in the field among other interventions.

The degree of aging of a transformer is closely related to the deterioration of the solid insulation. As this element ages, mechanical strength of the paper is reduced and therefore the ability of the transformer to withstand dynamic stresses that occur during a short-circuit.

The aging of the insulating paper of a transformer is usually quantified by means of its polymerization degree. When cellulosic insulation is subjected to thermal stresses, the chains that make up its molecular structure are broken. The degree of polymerization is a measure of the number of average glucose monomers in the cellulose chains of an insulation piece.

The direct measurement of the degree of polymerization of the insulation of a transformer would require the extraction of paper samples covering the windings in the area in which the highest temperatures are reached during the operation of the equipment. In general, this is not possible, so it is necessary to use indirect methods to estimate the status of the insulation paper.

In this thesis the combination of three different methodologies to estimate the aging of a transformer in service and its remaining life is proposed. First of all, a model for estimating the degree of polymerization has been developed based on the operating conditions of the transformer. This model takes into account the moisture content of the solid insulation. Contrary to the models proposed by other authors, the tests used to develop the model take into consideration the presence of copper, which acts as a catalyst for the aging processes of paper and oil and is always present in real transformers.

Secondly, a model has been developed for the estimation of the degree of polymerization of paper from the measurement of the concentration of furanic compounds in the transformer oil. It is well known that the aging processes of the insulation papers generate furanic

compounds. The most abundant and most stable of them is 2-Furfuraldehyde (2FAL), therefore the analysis of furanic compounds can be used to estimate the degree of aging of the insulation paper.

The model proposed in this thesis has as input variables the concentration of 2FAL in oil and the moisture content of the solid insulation. It should be noted that no other model of furans published to date takes into account the effect of moisture content, although there is clear experimental evidence that shows its influence. Throughout this thesis it is proved that disregarding humidity leads to significant errors in the interpretation of measurements of furanic compounds in transformers with high moisture contents.

The third proposal of the thesis is a method to evaluate the insulation condition of a transformer by comparing the concentration of 2FAL in oil with the typical content of units similar to the one being evaluated. For this purpose, 2FAL percentile values have been obtained by using a database with more than 28,000 records of transformers with different characteristics in terms of rating, age, cooling mode, application, etc.

Through the combination of the three proposed methodologies a reliable diagnosis of the transformer condition is obtained thereby contributing to better management of the life of the equipment.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo 1

Introducción.....	1
1.1 La expectativa de vida de un transformador	3
1.2 Necesidad o planteamiento del problema	3
1.3 Objetivo de la tesis	4
1.4 Estructura del documento	5

Capítulo 2

Estado del arte	7
2.1 El aislamiento celulósico en los transformadores	7
2.2 Envejecimiento de papeles aislantes.....	10
2.3 Generación de compuestos furánicos	12
2.4 Estado del arte en envejecimiento de papeles aislantes	16
2.5 Predicción del grado de polimerización del papel a partir de la medida de compuestos furánicos.	23

Capítulo 3

Estudio experimental.....	29
3.1 Objetivos del estudio experimental.....	29
3.2 Diseño de los objetos de ensayo.	30
3.2.1 Materiales empleados.....	30
3.2.2 Viales de ensayo.....	32
3.2.3 Proporciones de los distintos materiales	33
3.3 Preparación de las muestras.....	34
3.4 Ensayos de envejecimiento acelerado.....	36
3.4.1 Realización de los ensayos.	36
3.4.2 Etiquetado de los viales	38
3.5 Variables a medir	39
3.6 Procedimientos de medida.....	40

Capítulo 4

Modelo de envejecimiento acelerado	41
4.1 Introducción.....	41
4.2 Condiciones experimentales aplicadas.....	42
4.2.1 Evolución de la humedad del papel en los viales de ensayo	43
4.2.2 Agrupación de los datos de acuerdo a sus humedades promedio.	46
4.2.3 Gases y otros marcadores en el aceite	47
4.3 Evolución del DP a lo largo de los ensayos	47
4.4 Ajuste de los datos experimentales a ecuación de orden cero	51
4.4.1 Descripción del modelo adoptado	51
4.4.2 Obtención de la tasa de envejecimiento para cada temperatura y concentración de humedad.	53
4.4.3 Cálculo de la energía de activación y el factor pre-exponencial.....	59
4.4.4 Modelo de envejecimiento resultante.....	64
4.5 Ajuste de los datos experimentales a ecuación de orden 1.	64
4.6 Modelo de estimación de la vida remanente del aislamiento sólido.....	69

Capítulo 5

Modelo de estimación del grado de polimerización del papel a partir de la medida de furanos	71
5.1 Introducción.....	71
5.2 Generación de compuestos furánicos en los ensayos de envejecimiento acelerado a humedad variable	73
5.3 Evolución de la concentración de 2FAL a lo largo de los ensayos.	73
5.3.1 Evolución de las concentraciones de otros marcadores del envejecimiento.....	75
5.3.2 Análisis de resultados.....	79
5.4 Evaluación de los contenidos de furanos vs a la humedad de transformadores en campo.	81
5.5 Desarrollo de un modelo de estimación del DP del papel a partir de la concentración de 2FAL en el aceite.	85
5.5.1 Determinación de la ley que relaciona el DP del papel y la concentración de 2FAL	85
5.5.2 Ajuste de los parámetros del modelo.	86
5.6 Validación del modelo propuesto.....	90
5.6.1 Descripción del proceso de validación.....	90

5.6.2	Validación usando los datos del ensayo de envejecimiento a 120 °C.	91
5.6.3	Validación del modelo sobre datos no usados en el proceso de ajuste	92

Capítulo 6

Valores de referencia de compuestos furánicos en aceite de transformadores.....		97
6.1	Objetivo del estudio estadístico	97
6.2	Valores de referencia del contenido de compuestos furánicos de la base de datos. .	99
6.3	Determinación de los valores percentiles de 2FAL para diferentes poblaciones.....	102
6.3.1	Categorías incluídas en el análisis.....	102
6.3.2	Clasificación de los transformadores de la base de datos de acuerdo al número de años en servicio.....	103
6.3.3	Clasificación por sistema de refrigeración	104
6.3.4	Clasificación por potencia y voltaje	106
6.3.5	Clasificación por tipo de transformador	109
6.3.6	Clasificación por motivo del análisis	110
6.4	Tasa de generación o crecimiento del 2FAL en el aceite.....	112
6.4.1	Procedimiento de cálculo para determinar la tasa de crecimiento.....	112
6.4.2	Tasa de crecimiento general	113
6.4.3	Tasa de crecimiento para diferentes edades de la población	113
6.5	Conclusiones	116

Capítulo 7

Sistema de diagnóstico del papel.....		117
7.1	Sistema propuesto	117
7.2	Módulos de análisis	118
7.3	Módulos de análisis complementarios	119
7.4	Procedimiento de estimación del envejecimiento del papel	120

Capítulo 8

Conclusiones.....		123
8.1	Conclusiones generales de la tesis	123
8.2	Aportaciones originales	126

8.3	Sugerencia para trabajos futuros	127
8.4	Publicaciones y proyectos de investigación.....	128

Bibliografía	131
--------------------	-----

APÉNDICES	145
-----------------	-----

A. Envejecimiento del sistema papel-aceite	147
--------------------------------------------------	-----

A.1. Modelo de envejecimiento de Emsley.....	147
----------------------------------------------	-----

A.2. Valores de A y Ea reportados en la bibliografía.....	150
-----------------------------------------------------------	-----

A.3. Influencia del oxígeno.....	157
----------------------------------	-----

B. Resultados de los indicadores cromatográficos	165
--------------------------------------------------------	-----

B.1. Contenido en furanos	165
---------------------------------	-----

B.2. Contenido de gases disueltos	170
-----------------------------------------	-----

C. Resultados de los ensayos físico-químicos	177
----------------------------------------------------	-----

C.1. Grado de polimerización del papel.....	177
---------------------------------------------	-----

C.2. Análisis físico químicos sobre el aceite.....	178
----------------------------------------------------	-----

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Resumen bibliográfico de coeficientes a y b para la ecuación de Chendong.....	25
Tabla 3.1 Dimensiones de las pletinas de cobre de las que se extrajeron las muestras de papel y de cobre empleadas en el análisis.	32
Tabla 3.2 Propiedades del aceite mineral empleado en el estudio experimental.....	32
Tabla 3.3 Cantidad papel, aceite y cobre introducidas en los viales de ensayo.	34
Tabla 3.4 Tiempos de secado aplicados para la preparación de las muestras de papel con distintas humedades.....	35
Tabla 3.5 Condiciones de ensayo incluidas en el estudio.	38
Tabla 3.6 Códigos para el etiquetado de las muestras.	38
Tabla 3.7 Determinaciones sobre el aceite	39
Tabla 3.8 Determinaciones sobre el papel.....	39
Tabla 4.1 Valor promedio de las humedades en el papel obtenidas a lo largo del ensayo a 110 °C.....	43
Tabla 4.2 Valor promedio de las humedades en el papel obtenidas a lo largo del ensayo a 120 °C.....	44
Tabla 4.3 Valor promedio de las humedades en el papel obtenidas a lo largo del ensayo a 130 °C.....	45
Tabla 4.4 Valor promedio de las humedades en el papel obtenidas a lo largo del ensayo a 140 °C.....	45
Tabla 4.5 Valores medios de la humedad en el papel en los distintos ensayos.	46
Tabla 4.6 Grupos de ensayos con humedades similares.....	46
Tabla 4.7 Parámetros obtenidos al ajustar los datos experimentales a la ecuación 4.1.	55
Tabla 4.8 Valores de Ea y A obtenidos mediante ajuste de parámetros y considerando un modelo de orden 0	60
Tabla 4.9 Determinación de los valores de A considerando Ea=111 kJ/mol	61
Tabla 4.10 Valores promedios de oxígeno en el aceite en los distintos ensayos.	62
Tabla 4.11 Parámetros k10 y k2 obtenidos al ajustar los datos experimentales a la ecuación 4.3.	66
Tabla 5.1 Parámetros obtenidos al ajustar los datos de 2FAL y DP a la ecuación 5.1, empleando los datos obtenidos en el ensayo de envejecimiento a 120 °C para los cuatros contenidos de humedad ensayados.	87
Tabla 5.2 Valores de ajuste del parámetro A encontrados al ajustar los datos experimentales para los diferentes contenidos de humedad cuando se considera B constante e igual a -0.008.	88
Tabla 5.3 Error cuadrático medio del modelo propuesto y de los modelos propuestos por Chendong y De Pablo para los datos del ensayo de envejecimiento acelerado realizado a 120 °C.	91

Tabla 5.4 Errores obtenidos al estimar el DP de las muestras envejecidas a 130 °C y 110 °C y con distintos grados de humedad usando las ecuaciones 5.4, 5.7 y 5.9.....	93
Tabla 6.1 Valor percentil de los componentes furánicos para una base de datos de 18,280 registros	100
Tabla 6.2 Rangos de edad considerados en el estudio, número de registros disponibles en cada categoría y percentil 2FAL como una función de la edad de un transformador.	104
Tabla 6.3 Número de registros disponibles de transformadores con diferentes modos de enfriamiento, y percentil 2FAL por cada modo.	105
Tabla 6.4 Valores de potencia nominal considerados en el estudio, número de registros disponibles en cada categoría y percentiles de 2FAL obtenidos	106
Tabla 6.5 Valores de tensión máxima nominal considerados para el estudio, número de registros disponibles en cada categoría y percentiles de 2FAL obtenidos.	106
Tabla 6.6 Percentil 2FAL calculados en función de la potencia del transformador y de su edad.	108
Tabla 6.7 Número de registros disponibles de las diferentes aplicaciones de los transformadores y percentiles 2FAL.....	109
Tabla 6.8 Número de registros disponibles para cada tipo de análisis y valores del percentil de 2FAL calculados.....	111
Tabla 6.9 Principales percentiles de tasa de crecimiento 2FAL.	113
Tabla 6.10 Tasa de crecimiento de la concentración de 2FAL (ppm/año) calculada en función de la edad del transformador.	114
Tabla 6.11 Valor sugerido de tasa de crecimiento normal (ppm/año) para 2FAL en función de la edad y potencia del transformador.	115
Tabla 6.12 Tasa de crecimiento de 2FAL (ppm/año) en función de la edad del transformador para la Compañía X, y número de registros utilizados para el cálculo.	116
Tabla A.1 Valores de A calculados por Emsley y por Lundgaard tomando como energía de activación 111 kJ/mol.	151
Tabla A.2 Valores obtenidos por Lundgaard para A y Ea para la reacción de hidrólisis del papel Kraft	152
Tabla A.3 Valores obtenidos por Lundgaard para A y para Ea para la reacción de hidrólisis del papel térmicamente mejorado.....	152
Tabla A.4 Valores de A y de E obtenidos por Lelekakis para la reacción de hidrólisis del papel Kraft	155
Tabla A.5 Diferencia entre la vida calculada utilizando la Figura 2.12 y la calculada utilizando la Figura 2.16.	157
Tabla A.6 Tasa de reacción (k) para los ensayos de envejecimiento del papel Kraft con contenido en oxígeno medio.	159
Tabla A.7 Tasa de reacción (k) para los ensayos de envejecimiento del papel Kraft con contenido en oxígeno alto.	160
Tabla A.8 Coeficientes de la tasa de reacción de primer orden para los ensayos de envejecimiento del papel Kraft con contenido en oxígeno medio.....	160

Tabla A.9 Coeficientes de la tasa de reacción de primer orden para los ensayos de envejecimiento del papel Kraft con contenido en oxígeno alto.....	161
Tabla A.10 Energía de activación y coeficiente A para los ensayos de envejecimiento del papel Kraft con contenido en oxígeno medio y alto.....	162
Tabla A.11 Coeficientes de reducción de vida del papel Kraft al cambiar el contenido en oxígeno medio.	164

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Molécula de Celulosa	8
Figura 2.2 Estructura del papel Kraft	9
Figura 2.3 Capas de las fibras de celulosa	9
Figura 2.4 Evolución de la tasa de reacción de los diferentes procesos de envejecimiento con la temperatura.....	11
Figura 2.5 Distribución del grado de polimerización del papel a lo largo de la altura de los arrollamientos.....	12
Figura 2.6 Estructura química de los compuestos furánicos más importantes [9].....	13
Figura 2.7 Uno de los mecanismos de reacción más probables de generación de 2FAL [9]	14
Figura 2.8 Mecanismo de formación de 2FAL propuesto por Liao [25].....	14
Figura 2.9 Concentración de furanos en el aceite en transformadores con papel Kraft y con papel mejorado térmicamente [29]	15
Figura 2.10 Concentración de furanos en el aceite en transformadores con papel Kraft y con papel mejorado térmicamente [31]	16
Figura 2.11 Comparación entre la predicción de DP arrojada por alguno de los modelos de furfural más utilizados.	26
Figura 3.1 Pletinas de cobre encintado suministrados por Vicente Torns S.A.U. Fotografías tomadas del catálogo “Winding Wire” publicado por la empresa Vicente Torns.[123]	31
Figura 3.2 Trozo de pletina de cobre encintada con papel Kraft y muestras de papel extraídas de las pletinas y empleadas en los ensayos de envejecimiento acelerado.....	31
Figura 3.3 Viales de vidrio empleados en los ensayos de envejecimiento.	33
Figura 3.4 Objeto de ensayo compuesto por papel Kraft, aceite mineral y cobre.	36
Figura 3.5 Viales en el horno durante los ensayos de envejecimiento acelerado.....	37
Figura 3.6 Viales de vidrio con las muestras de papel-aceite sometidas a ensayos de envejecimiento.	39
Figura 4.1 Humedades medidas en el papel a lo largo del ensayo de envejecimiento a 110 °C.43	
Figura 4.2 Humedades medidas en el papel a lo largo del ensayo de envejecimiento a 120 °C	44
Figura 4.3 Humedades medidas en el papel a lo largo del ensayo de envejecimiento a 130 °C	44
Figura 4.4 Humedades medidas en el papel a lo largo del ensayo de envejecimiento a 140 °C	45
Figura 4.5 Evolución del grado de polimerización a lo largo del ensayo de envejecimiento realizado a 110 °C	47
Figura 4.6 Evolución del grado de polimerización a lo largo del ensayo de envejecimiento realizado a 120 °C	48
Figura 4.7 Evolución del grado de polimerización a lo largo del ensayo de envejecimiento realizado a 130 °C	48

Figura 4.8 Evolución del grado de polimerización a lo largo del ensayo de envejecimiento realizado a 140 °C	49
Figura 4.9 Análisis termográfico de la estufa empleada en los ensayos de envejecimiento.....	50
Figura 4.10 Evolución del grado de polimerización a lo largo del ensayo de envejecimiento realizado a 120 °C corregido, eliminando los puntos medidos en las semanas 3, 6 y 9.	51
Figura 4.11 $1/DP_t - 1/DP_0$ obtenidos en los ensayos de envejecimiento a temperatura 110°C. ..	53
Figura 4.12 $1/DP_t - 1/DP_0$ obtenidos en los ensayos de envejecimiento a temperatura 120°C. ..	54
Figura 4.13 $1/DP_t - 1/DP_0$ obtenidos en los ensayos de envejecimiento a temperatura 130°C. ..	54
Figura 4.14 $1/DP_t - 1/DP_0$ obtenidos en los ensayos de envejecimiento a temperatura 140°C. ..	55
Figura 4.15 Ajustes del parámetro k para una temperatura de 110 °C y distintas humedades del papel	56
Figura 4.17 Ajustes del parámetro k para una temperatura de 130 °C y distintas humedades del papel.	58
Figura 4.18 Envejecimiento en función del tiempo y curva de envejecimiento obtenida por Lundgard. Tomada de [135].....	59
Figura 4.19 Datos de A obtenidos para todas las humedades y temperaturas de ensayo.....	62
Figura 4.20 Datos de A obtenidos para todas las humedades de ensayo y temperaturas 110, 120 y 130 °C y curva de ajuste.	63
Figura 4.21 Comparación del parámetro A en función de la humedad propuesto en la tesis con los propuestos por otros autores.	64
Figura 4.22 Δ HP=0.8%, x HP=1.6%, \square HP= 2.2 %, o HP=2.7 %.....	67
Ajuste de los datos experimentales obtenidos en el ensayo de envejecimiento a 110 °C a la ecuación 4.3.....	67
Figura 4.23 Δ HP= 1 %, x HP=1.2 %, \square HP= 2.5 %, o HP= 4.2 %	67
Ajuste de los datos experimentales obtenidos en el ensayo de envejecimiento a 120 °C a la ecuación 4.3.....	67
Figura 4.24 Δ HP= 0.8 %, x HP=1.5 %, \square HP= 2.1 %	68
Ajuste de los datos experimentales obtenidos en el ensayo de envejecimiento a 130 °C a la ecuación 4.3.....	68
Figura 4.25 Δ HP= 2 %, x HP=2.4 %, \square HP= 2.9 %, o HP= 4.1 %	68
Ajuste de los datos experimentales obtenidos en el ensayo de envejecimiento a 140 °C a la ecuación 4.3.....	68
Figura 4.26 Expectativa de vida de un aislamiento para distintas condiciones de operación. Cálculo realizado de acuerdo al modelo propuesto.	70
Figura 5.1 Productos de la degradación de la celulosa. [140].....	71
Figura 5.2 Producción de 5HMF y 2FAL como subproductos de la hidrólisis térmica de la celulosa catalizada por ácidos (acid-catalyzed hydrolytic thermal degradation of cellulose). Reacción propuesta por Shafizadeh [142] y figura tomada de [141].....	72

Figura 5.3 Evolución de la concentración de 2FAL en el ensayo realizado a 130 °C para distintas concentraciones de humedad en el papel.....	74
Figura 5.4 Evolución de la concentración de 2FAL en el ensayo realizado a 120 °C.....	74
Figura 5.5 Evolución de la concentración de 2FAL en el ensayo realizado a 110 °C para distintas concentraciones de humedad en el papel.....	75
Figura 5.6 Evolución de la concentración de 5MEF en el ensayo realizado a 130 °C para distintas concentraciones de humedad en el papel.....	76
Figura 5.7 Evolución de la concentración de 2ACF en el ensayo realizado a 130 °C para distintas concentraciones de humedad en el papel.....	76
Figura 5.8 Evolución de la concentración de 5HMF en el ensayo realizado a 130 °C para distintas concentraciones de humedad en el papel.	77
Figura 5.9 Evolución de la concentración de 2FOL en el ensayo realizado a 130 °C para distintas concentraciones de humedad en el papel.....	77
Figura 5.10 Evolución de la concentración de Fenol en el ensayo realizado a 130 °C para distintas concentraciones de humedad en el papel.	78
Figura 5.11 Comparación de las concentraciones finales de los distintos compuestos furánicos y del fenol para todos los especímenes envejecidos a 130 °C.	79
Figura 5.12 Evolución de DP del papel a lo largo del ensayo para distintas humedades del papel. Temperatura 130 °C.....	80
Figura 5.13 Representación del DP del papel frente a la concentración de 2FAL para las muestras envejecidas a 120 °C.	80
Figura 5.14 Valor medio del contenido en 2FAL frente a la concentración de humedad en el aceite. Cálculo basado en los 20.000 registros de la base de datos del laboratorio de la compañía CEIS.....	82
Figura 5.15 Humedad media en el aceite en transformadores pertenecientes a los distintos grupos de edad. Cálculo basado en los 28.000 registros de la base de datos del laboratorio de la compañía CEIS.....	82
Figura 5.16 Relación entre el valor medio de la concentración de humedad en el aceite y la edad del transformador considerando distintos valores de 2FAL. Cálculos basados en los 28.000 registros de la base de datos del laboratorio de la compañía CEIS.	83
Figura 5.17 Humedad media en el aceite para los transformadores incluidos en los distintos percentiles de 2FAL. Cálculo basado en los 28.000 registros de la base de datos del laboratorio de la compañía CEIS.....	84
Figura 5.18 Representación de los valores de concentración de 2FAL frente a DP del papel obtenidos en el ensayo de envejecimiento a 120 oC sobre muestras de papel con distintos grados de humedad y curvas de ajuste.	86
Figura 5.19 Representación de los valores del parámetro A frente a la humedad del papel y curva de regresión.	88
Figura 5.20 Curvas DP vs. 2FAL estimadas considerando los DP obtenido en los ensayos de envejecimiento realizados a 120 oC y la ecuación 5.3.	89
Figura 5.21 Validación del modelo propuesto para los especímenes envejecidos a 120 °C con HP 4.2 %.	92

Figura 5.22 Validación del modelo para especímenes envejecidos a 130 °C y HP 1.2 %.....	94
Figura 5.23 Validación del modelo para especímenes envejecidos a 110 °C y HP 0.8 %.....	94
Figura 6.1 Percentil 90, 95 y 98 de 5HMF, 2FAL, 2ACF, y 5MEF calculado para una base datos de 18,280 registros	99
Figura 6.2 Los percentiles 90, 95 y 98 de 2FAL calculados por CIGRE versus valores calculados en este trabajo.....	100
Figura 6.3 Percentiles de 2FAL calculados por CIGRÉ[9] usando bases de datos de laboratorios y compañías de distintos países.	101
Figura 6.4 Percentil 2FAL cómo una función de la edad de un transformador	104
Figura 6.5 Percentil 90, 95 y 98 de 2FAL para los transformadores con diferentes sistemas de refrigeración.	105
Figura 6.6 Percentiles 90, 95 y 98 de 2FAL como función de la potencia asignada del transformador	107
Figura 6.7 Percentiles 90, 95 y 98 de 2FAL como función del voltaje nominal del transformador.....	107
Figura 6.8 Percentiles 90, 95 y 98 de 2FAL calculados para las distintas aplicaciones del transformador.....	110
Figura 6.9 Percentil 90, 95 y 98 de 2 FAL en función del motivo del análisis.	111
Figura 6.10 Distribución de los registros de acuerdo a la edad del transformador.....	114
Figura 7.1 Sistema de diagnóstico de envejecimiento y estado del papel.	118
Figura 7.2 Etapa 1-Información y datos complementarios.....	119
Figura 7.3 Etapa 2-Módulos de análisis complementarios	120
Figura 7.4 Procedimiento de evaluación del aislamiento del transformador.....	121
Figura A.1 Dependencia de A con la humedad según Emsley y Lundgaard tomando $E=111$ kJ/mol [134]	151
Figura A.2 Curvas de expectativa de vida obtenidas utilizando los valores de E_a y A obtenidos por Emsley y por Lundgaard [134].....	153
Figura A.3 Evolución del grado de polimerización con el tiempo de envejecimiento en los experimentos con bajo contenido en oxígeno [134].....	154
Figura A.4 Obtención de la energía de activación a partir de la tasa de reacción [134].....	154
Figura A.5 Valores de A obtenidos por Emsley, Lundgaard y Lelekakis (indicados como Monash en la figura) en función de la humedad del papel para el caso de papel kraft envejecido en aceite con bajo contenido en oxígeno [134]	155
Figura A.6 Curvas de expectativa de vida obtenidas utilizando los valores de E_a y A obtenidos por Emsley para bajo contenido de oxígeno en aceite por Lundgaard y por Lelekakis [134].....	156
Figura A.7 Evolución del grado de polimerización del papel kraft con el tiempo de envejecimiento en los experimentos con contenido en oxígeno medio.....	158
Figura A.8 Evolución del grado de polimerización del papel kraft con el tiempo de envejecimiento en los experimentos con contenido en oxígeno alto.....	159

Figura A.9 Obtención de la energía de activación y del coeficiente A a partir de la tasa de reacción para el caso de papel Kraft con alto contenido en oxígeno.....	161
Figura A.10 Valores de A (recalculados usando $E_a=111$ kJ/mol) en función de la humedad y del nivel de oxígeno. Para el caso de bajo nivel de oxígeno la gráfica incluye los valores de Lundgaard y de Lelekakis.....	162
Figura A.11 Curvas de expectativa de vida para papel kraft con contenido medio en oxígeno obtenidas utilizando los valores A obtenidos por Lelekakis y $E_a=111$ kJ/mol.....	163
Figura A.12 Curvas de expectativa de vida para papel Kraft con alto contenido en oxígeno obtenidas utilizando los valores A obtenidos por Lelekakis y $E_a=111$ kJ/mol.....	163
Figura B.1 Generación de 2FAL durante los ensayos en los viales con colchón de argón y de oxígeno	166
Figura B.2 Generación de 5HMF durante los ensayos en los viales con colchón de argón y de oxígeno	166
Figura B.3 Generación de 2ACF durante los ensayos en los viales con colchón de oxígeno	167
Figura B.4 Generación de 2ACF durante los ensayos en los viales con colchón de argón.....	167
Figura B.5 Evolución 5MEF en presencia de oxígeno. La generación en el caso de ensayos con argón fue prácticamente nula.	168
Figura B.6 Generación de 2FOL durante los ensayos en los viales con colchón de argón y de oxígeno	168
Figura B.7 Evolución del contenido global de furanos a lo largo del ensayo en los viales con colchón de argón y de oxígeno	169
Figura B.8 Evolución del contenido de fenol a lo largo del ensayo en los viales con colchón de argón y de oxígeno (superior) y grado de polimerización del papel (inferior)	169
Figura B. 9 Evolución del contenido de H_2 en los viales con colchón de aire para las tres humedades ensayadas.....	170
Figura B.10 Evolución del contenido de O_2 en los viales con colchón de aire para las tres humedades ensayadas.....	170
Figura B.11 Evolución del contenido de N_2 en los viales con colchón de aire para las tres humedades ensayadas.....	171
Figura B.12 Evolución del contenido de CH_4 en los viales con colchón de aire para las tres humedades ensayadas.....	171
Figura B.13 Evolución del contenido de C_2H_4 en los viales con colchón de aire para las tres humedades ensayadas.....	172
Figura B.14 Evolución del contenido de C_2H_6 en los viales con colchón de aire para las tres humedades ensayadas.....	172
Figura B.15 Evolución del contenido de CO en los viales con colchón de aire para las tres humedades ensayadas.....	173
Figura B.16 Evolución del contenido de CO_2 en los viales con colchón de aire para las tres humedades ensayadas.....	173
Figura B.17 Evolución de la relación CO/ CO_2 en los viales con colchón de aire para las tres humedades ensayadas.....	174

Figura B.18 Evolución de la relación CO/CO ₂ en los viales con colchón de argón para las tres humedades ensayadas.....	174
Figura B.19 Evolución del porcentaje total de gas.....	175
Figura C.1 Comparación de los resultados de grado de polimerización en aire y en argón para distintas humedades a lo largo del ensayo.....	177
Figura C.2 Evolución de la concentración de humedad en el aceite en los viales con colchón de aire y de argón para las tres humedades ensayadas.....	178
Figura C.3 Evolución de la acidez del aceite en los viales con colchón de aire.....	179
Figura C.4 Evolución de la acidez del aceite en los viales con colchón de argón.....	179

|Capítulo 1

Introducción

Los transformadores de potencia son unos de los componentes más críticos de los sistemas de energía y sus fallos, a menudo, tienen como resultado una significativa pérdida económica desde la interrupción de energía hasta el daño de bienes.

El establecimiento de programas de mantenimiento predictivo aplicado a los transformadores en servicio, se realiza en gran medida mediante el análisis del aceite aislante que contiene. La evaluación de dichos resultados busca estimar el estado del transformador y del aceite. En este sentido, la detección del contenido de los gases disueltos en el aceite es una técnica ampliamente utilizada para detectar averías incipientes en el transformador [1]. El análisis de los gases permite detectar defectos térmicos y/o de refrigeración como también defectos asociados a cortocircuitos o de pérdida de aislamiento [2], [3].

Si bien el envejecimiento es un efecto natural asociado al paso del tiempo y funcionamiento normal en los materiales electrotécnicos, la actual gestión de los activos y recursos en la industria plantea la necesidad de conocer la vida remanente de los equipos y de controlar su envejecimiento. En el caso de los transformadores de potencia, los programas de mantenimiento aplicados buscan incrementar su disponibilidad y reducir los costos de mantenimiento correctivo. Es por ello, que no son suficientes las técnicas utilizadas solo para detectar averías, siendo también necesario desarrollar herramientas que permitan conocer con cierta precisión el grado de deterioro del transformador.

El diagnóstico del estado del equipo a través del análisis de gases permite estimar la mayoría de las averías internas graves que existen en un transformador, sin embargo, este método de análisis nos es lo suficientemente preciso como para estimar el grado de envejecimiento del principal material utilizado como aislamiento en un transformador: el papel Kraft.

Por ello, el análisis de rutina para el mantenimiento predictivo de transformadores se complementa usualmente con el análisis de los compuestos furánicos disueltos en el aceite.

El deterioro del papel aislante de un transformador genera distintos subproductos cuya presencia puede cuantificarse en el aceite, como son los gases, ácidos, los compuestos fenólicos y los compuestos furánicos. Entre todos estos marcadores, el que puede proporcionar más información sobre el proceso de envejecimiento del papel es el compuesto furánico conocido como 2-Furfuraldehído o 2FAL, ya que por una parte su generación está únicamente relacionada con el envejecimiento de este material y por otra que es el producto que permanece más estable en el tiempo.

En este trabajo, se presenta la descripción y los resultados de un estudio experimental que persigue comprender mejor la complejidad del envejecimiento del sistema papel- -aceite en presencia de la humedad y del cobre. Producto del análisis de los resultados se crean modelos de envejecimiento del aislamiento y de su relación del envejecimiento con la humedad y con el contenido en derivados furánicos.

Además, se establecen criterios para determinar los valores de referencia y de tasas de crecimiento de los compuestos furánicos para diferentes condiciones de diseño, potencia, tensión, tipo de servicio, tipo de refrigeración, etc.

Para el desarrollo de la tesis se ha contado con la empresa española CEIS (Centro de Ensayos, Innovación y Servicios) la cual posee entre otros, un laboratorio dedicado al soporte del mantenimiento de transformadores desde hace más de 30 años. La experiencia adquirida en el análisis y evaluación de materiales electrotécnicos asociados al transformador de potencia ha permitido generar una gran base de datos de resultados. Esta base de datos será objeto de estudio de la tesis.

1.1 La expectativa de vida de un transformador

Si bien se reconocen tres subsistemas, como las principales causas de fallo en los transformadores: el sistema de aislamiento exterior, el sistema de regulación de tensión y el sistema de aislamiento interno, es este último, el que indica la expectativa de vida del transformador.

El fin de la vida de un transformador ocurre por el envejecimiento de su aislamiento sólido, asociado principalmente al papel celulósico o de tipo Kraft, que se utiliza en forma de cintas o cartón para la elaboración de las bobinas que constituyen los arrollamientos del transformador.

El proceso de envejecimiento del papel Kraft en transformadores y otros equipos eléctricos está sujeta principalmente a las reacciones por hidrólisis, por la degradación por temperatura durante su tiempo en servicio y por la afectación de procesos de oxidación. Por tanto, es de esperar que la degradación del papel este asociado a una mezcla de procesos de hidrólisis, pirólisis y oxidación.

Lamentablemente no es posible analizar directamente las propiedades del papel aislante en transformadores en servicio debido a la imposibilidad de acceder al interior de los equipos.

Aunque el tiempo de vida de un transformador se considera cercano a los 30 años, la experiencia demuestra que algunos transformadores permanecen en servicio más allá de 50 años [4].

El envejecimiento del aislamiento de celulosa depende principalmente de la temperatura de operación, de su contenido de humedad, y de la exposición al oxígeno y ácidos. El valor de estos factores depende de las condiciones de operación y de las prácticas de mantenimiento, las cuales no están siempre adecuadamente cuantificadas.

1.2 Necesidad o planteamiento del problema

Desafortunadamente, estimar la vida restante de aislamiento de un transformador no es una tarea fácil, ya que no es posible extraer muestras de papel de su parte activa para hacer determinaciones directas. Por otro lado, la temperatura en un transformador no es homogénea y las condiciones del papel, por ejemplo, su contenido en humedad,

varía dentro del transformador. Todo ello hace que la estimación de la vida remanente sea muy compleja.

La determinación del contenido de compuestos furánicos en el aceite del transformador se realiza según la norma IEC 61198 [5] y es un método de ensayo comúnmente utilizado para el diagnóstico de las condiciones de envejecimiento del aislamiento sólido del transformador [6]. A diferencia de otros marcadores, por ejemplo, CO o CO₂, que se producen durante la degradación del aislamiento de celulosa y también del aceite mineral, los compuestos furánicos son exclusivamente generados como un subproducto de las reacciones de envejecimiento del aislamiento de celulosa, lo que hace el diagnóstico más confiable.

El contenido de furanos de los aceites ha sido estudiado durante años y algunos autores han propuesto modelos teóricos para estimar el grado de polimerización del papel a partir del contenido de furanos [3]-[5]. Sin embargo, el análisis y la interpretación de los resultados no es tan claro y se necesita más trabajo para obtener un método más útil.

Las normas IEEE C57.104 e IEC 60599 [7], [8] aportan métodos de interpretación y valores de referencia para gases disueltos en aceite, pero esas normas no incluyen recomendaciones para la interpretación de los resultados del contenido de furanos detectados. Recientemente, CIGRE WG D1.01.13 ha publicado el informe “Furanic Compounds for Diagnosis” [9], en el cual se identifican algunas de las dificultades del método y se dan recomendaciones para mejorar su potencial de uso. La necesidad de crear bases de datos con los valores típicos para las diferentes poblaciones se identificó como uno de los principales objetivos en este campo.

1.3 Objetivo de la tesis

El objetivo general de esta tesis doctoral es mejorar el diagnóstico del estado del transformador, mediante la generación de modelos matemáticos y del análisis estadístico de resultados de análisis realizados a transformadores en servicio.

Los objetivos específicos son:

- ✓ Estudiar los procesos de envejecimiento del aislamiento celulósico utilizado en los devanados de los transformadores de potencia, analizando la influencia de la humedad y el cobre como catalizadores del envejecimiento.
- ✓ Desarrollar modelos que permitan estimar el grado de envejecimiento de la celulosa a través del análisis de compuestos furánicos en el aceite.
- ✓ Determinar valores de referencia que permitan estimar el grado de normalidad y faciliten el diagnóstico de los transformadores.
- ✓ Desarrollar un sistema de diagnóstico del transformador, que permita estimar el grado de envejecimiento del mismo y evaluar la expectativa de vida del equipo en función de las condiciones de operación.

1.4 Estructura del documento

Este documento está compuesto por ocho capítulos.

En este primer capítulo se presenta la estructura del documento, una descripción general del trabajo realizado, el problema que se pretende abordar y los objetivos de la tesis.

El segundo capítulo es una revisión del estado del arte. Presenta una revisión de los estudios realizados por otros autores sobre el envejecimiento del papel Kraft y su estimación basada en el análisis de los compuestos furánicos presentes en el aceite del transformador.

El capítulo tercero está dedicado a la descripción de la metodología experimental desarrollada.

En el capítulo cuarto se presenta el modelo de envejecimiento acelerado desarrollado a partir de los estudios experimentales. En este capítulo se ha ajustado el modelo de envejecimiento propuesto por Emsley [10], obtenido los parámetros que permiten analizar el envejecimiento del papel Kraft a distintas temperaturas y humedades del papel, pero considerando la presencia de cobre en el proceso de envejecimiento.

El quinto capítulo presenta el análisis de los ensayos de envejecimiento llevados a cabo en la tesis para determinar si la humedad del sistema papel aceite es en efecto una variable de influencia en la tasa de generación de los compuestos furánicos en el aceite. Además se estudia dicha dependencia respecto a los datos de análisis de aceites tomados sobre transformadores en campo y se propone un modelo de estimación del grado de polimerización del papel en función de la concentración de 2FAL en el aceite y de la humedad del aislamiento sólido.

En el capítulo sexto se describe el estudio estadístico realizado a la base de datos de CEIS y se presentan valores de referencia para el contenido de compuestos furánicos disueltos en aceite que ayudan a delimitar y complementar los modelos de envejecimiento y de generación de furanos presentados en los capítulos anteriores.

En el capítulo séptimo se propone un método de evaluación de la degradación del papel, basado en los resultados de capítulos anteriores y con el objetivo de determinar la pérdida de vida de un transformador empleando distintos marcadores, pero principalmente en base al estudio de los compuestos furánicos disueltos en el aceite.

Por último, en el capítulo octavo, se presentan las conclusiones del trabajo y las aportaciones originales que se han obtenido a lo largo de su desarrollo. También se apuntan las líneas de investigación que se pueden abordar en un futuro. Finalmente se enumeran las publicaciones derivadas hasta el momento del trabajo de investigación y la financiación con que se ha contado para realizarlo.

|Capítulo 2

Estado del arte

En el presente capítulo se realiza una revisión bibliográfica de los estudios de otros autores sobre el envejecimiento del aislamiento celulósico de transformadores, así como sobre la estimación de dicho envejecimiento a partir del análisis de los compuestos furánicos. El capítulo comienza con una breve descripción de la celulosa, que es el aislante mayoritariamente empleado en los transformadores de potencia, y de los procesos de envejecimiento de la misma.

2.1 El aislamiento celulósico en los transformadores

La función del aislamiento en los transformadores es separar las diferentes partes del transformador que están a diferente tensión entre sí. Salvo en los transformadores secos, cabe distinguir entre el aislamiento sólido y el aislamiento líquido. La vida del transformador está estrechamente relacionada con la vida del aislamiento sólido, ya que éste recubre cada milímetro de cobre y no es viable el reemplazarlo.

Aunque en algunos casos (tales como transformadores de tensiones inferiores a 15 kV) se emplea esmalte como aislamiento de transformadores y en otros (tales como transformadores con una temperatura de punto caliente elevada) se utilizan aislamientos sintéticos como la fibra de aramida (por ejemplo el Nomex), el aislamiento sólido más extendido en transformadores es el aislamiento celulósico. En este sentido cabe distinguir el papel Kraft y los papeles térmicamente mejorados.

La celulosa se obtiene de la madera. El proceso de producción del papel (Kraft) elimina parte de la lignina y la hemicelulosa inicial de la madera, pero aún así el papel Kraft usado en transformadores contiene un 6 – 7 % de hemicelulosa, un 3 – 4 % de lignina y un 90 % de celulosa [11]. La celulosa es un polímero natural de celubiosa que consiste en dos moléculas de glucosa unidas por un enlace de oxígeno glicosídico C1 – C4, ver Figura 2.1. En la celubiosa la segunda unidad de glucosa está invertida con relación a la primera. Ambas moléculas adoptan una conformación estable con una estructura en forma de silla. Fuertes enlaces de hidrógeno se extienden por los enlaces glicosídicos y estabilizan la estructura de la cadena [10]. El enlace de hidrógeno entre los átomos de oxígeno e hidrógeno adyacentes crea una disposición lineal. Han sido identificadas seis conformaciones de baja energía en los polisacáridos de cadena corta, tres de las cuales dominan la estructura de la celulosa.

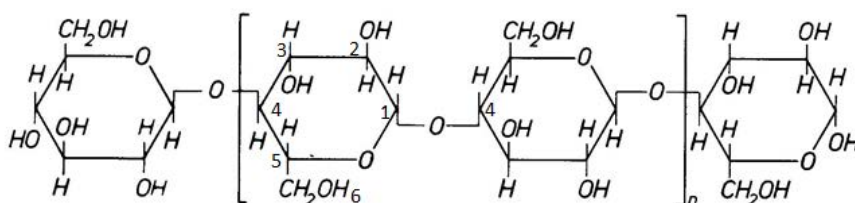


Figura 2.1 Molécula de Celulosa

El número de monómeros de glucosa en la cadena ($2n+2$) en la Figura 2.1 se denomina grado de polimerización (DP). El grado de polimerización de la celulosa natural (por ejemplo de algodón) es mayor a 20.000.

El papel está formado por fibras de celulosa, las cuales a su vez están formadas por micro y submicrofibras que se forman a partir de estructuras denominadas micelas tal como se muestra en la Figura 2.2. Las fibras a su vez están formadas por capas, en las cuales se encuentran zonas cristalinas (aproximadamente el 70 % de la fibra) y zonas amorfas (aproximadamente el 30 % de la fibra), ver Figura 2.3. Se ha demostrado que las zonas amorfas son más susceptibles de degradación que las zonas cristalinas [10], de forma que el proceso de envejecimiento comienza en las zonas amorfas [12].

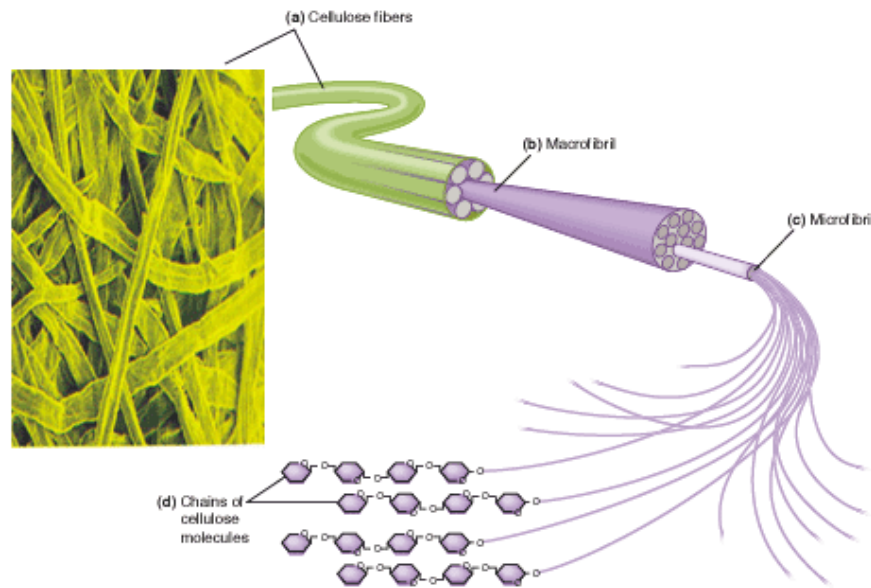


Figura 2.2 Estructura del papel Kraft



Figura 2.3 Capas de las fibras de celulosa

La celulosa debe su resistencia mecánica a su composición fibrosa, que proviene de los enlaces de hidrógeno dentro de la cadena y a los enlaces de hidrógeno entre cadenas de celulosa que permiten la formación de las fibrillas [10]. Debido a su alto grado de polimerización la celulosa sin procesar tiene una alta resistencia mecánica, pero para obtener mejores cualidades dieléctricas (mayor tensión de ruptura y mayor permitividad), es necesario aumentar la densidad de la celulosa, con lo que las fibras que componen el papel son más cortas [13]. De hecho, el proceso Kraft reduce el grado de polimerización del papel a un valor en torno a 1.200.

El peso molecular de la celulosa es un promedio del peso molecular de las múltiples cadenas, con diferente número de monómeros, que forman las fibras. El método clásico de determinación del peso molecular y por tanto del grado de polimerización es mediante

la medida de la viscosidad en solución de la celulosa [14]. De este modo una disminución en la viscosidad es síntoma de una disminución en el grado de polimerización de la celulosa, es decir de una disminución de la longitud de la cadena.

Desde finales de los años 50 del pasado siglo varios fabricantes introdujeron papeles térmicamente mejorados. Básicamente hay dos técnicas usadas para mejorar la resistencia de los papeles a la temperatura [15]: la primera es sustituir grupos activos OH en la molécula de la celulosa y hemicelulosa por grupos más estables via cenoetilación o acetilación (hoy en día este procedimiento está en desuso por consideraciones medioambientales) y la segunda es añadir aditivos químicos, tales como urea, melamina, dicianidamida y poliacrilamida, para proteger a la molécula de celulosa de la oxidación. Los papeles térmicamente mejorados se utilizan profusamente en América y en menor medida en Europa.

El papel por sí solo tiene unas características dieléctricas pobres debido a su estructura porosa. Cuando el aire está presente, la resistencia dieléctrica del papel está determinada por el proceso de ionización gaseosa que ocurre en los espacios de aire dentro del papel y que generan descargas parciales que erosionan las fibras. Adicionalmente, existen otros factores como la humedad, el oxígeno y el calor que deterioran el papel. Una forma de controlar estos factores es impregnar el papel con aceite de transformador. Es importante que el proceso de impregnación sea efectivo, ya que si no lo es, pueden quedar pequeñas burbujas de aire atrapadas entre las capas o fibras del papel en las que pueden aparecer descargas parciales que degraden el aislamiento con el tiempo.

2.2 Envejecimiento de papeles aislantes

El papel envejece bajo la acción del calor y otra serie de factores tales como la humedad, el oxígeno, la acidez, etc. Varios grupos de investigación han estudiado los efectos de diferentes entornos químicos en la degradación de los papeles aislantes de transformador [4], [16]. En ellos se relacionó la degradación del papel con tres procesos químicos [4]:

- La hidrólisis, que es un proceso catalizado por la presencia de ácidos carboxílicos disociados en el agua. Dado que los procesos de envejecimiento producen agua y ácidos carboxílicos este proceso es auto acelerado.
- La oxidación, que es un proceso catalizado por los radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$). Esta reacción se ralentiza en un entorno ácido.
- Pirólisis, que tiene lugar incluso sin presencia de oxígeno ni agua. En un transformador en operación normal este mecanismo tiene una importancia muy reducida.

Aunque en un transformador real las tres reacciones están presentes simultáneamente, la energía de activación de cada una de las reacciones es diferente, por lo que la reacción que prevalece depende de la temperatura y de las circunstancias (contenido en oxígeno del aceite, contenido en agua, grado de acidez). La reacción de oxidación es menos dependiente de la temperatura que las reacciones de hidrólisis y pirólisis, de modo que mientras que el envejecimiento por hidrólisis se dobla por cada 6 o 7 °C, el envejecimiento por oxidación se dobla por cada 8 o 9 °C, ver Figura 2.4.

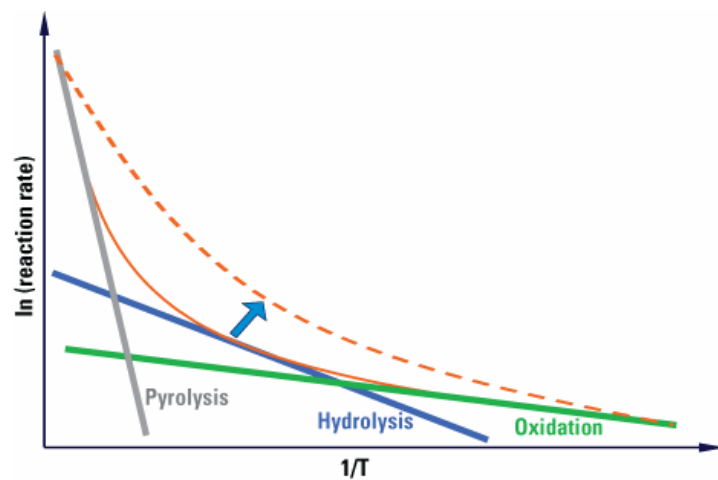


Figura 2.4 Evolución de la tasa de reacción de los diferentes procesos de envejecimiento con la temperatura

El factor más importante en el envejecimiento es la temperatura, por eso la parte superior de los arrollamientos es la que presenta un papel más envejecido, ver Figura 2.5.

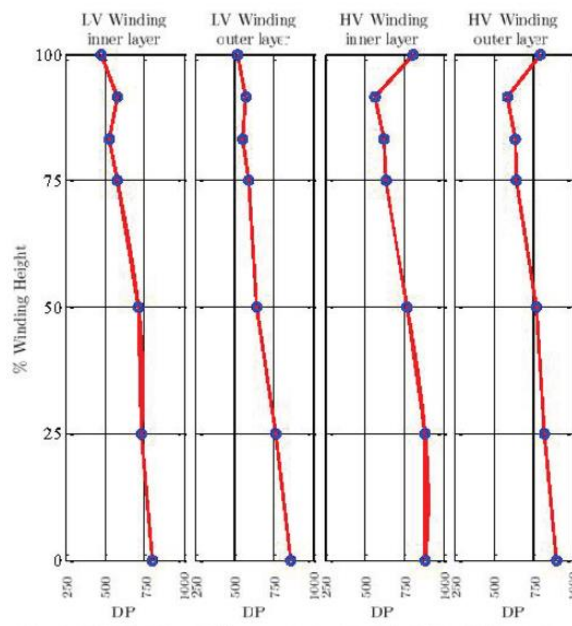


Figura 2.5 Distribución del grado de polimerización del papel a lo largo de la altura de los arrollamientos.

2.3 Generación de compuestos furánicos

Las reacciones de envejecimiento del papel producen, entre otros subproductos, unos compuestos llamados compuestos furánicos [17]. Los compuestos furánicos son compuestos orgánicos aromáticos en los cuales el anillo está formado por cuatro átomos de carbono de un átomo de oxígeno. En 1984 Burton et al. [18] sugirieron que el análisis de ciertos compuestos furánicos se pueden usar para detectar la descomposición de la celulosa. Desde entonces muchos autores han confirmado la viabilidad del método [19]–[21]. Esta técnica es especialmente interesante, pues a diferencia de otros subproductos de descomposición los compuestos furánicos no se generan debido a la descomposición del aceite. Los seis compuestos furánicos a analizar, Figura 2.6, son:

- 2-furfural (2FAL)
- 2-acetilfurano (2ACF)
- 2 Ácido furóico
- 5-metil-2-furfural (5MEF)
- 2-furfurilalcohol (2FOL)
- 5-hidroximetil-2-furfuraldehído (5HMF)

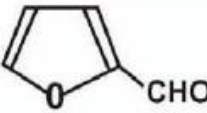
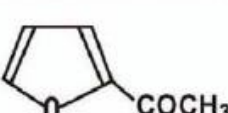
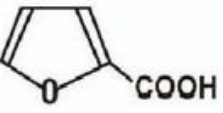

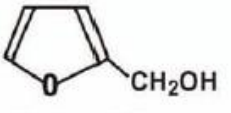
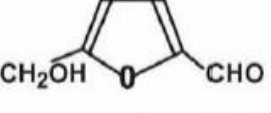
	
2-FURFURAL (2-FAL) 2-FURALDEHYDE 2-FURFURALDEHYDE	2-ACETYLFURAN (2-ACF) 2-FURYL METHYL KETONE
	
2-FUROIC ACID	5-METHYL-2-FURFURAL (5-MEF) 5-METHYL-2-FURALDEHYDE
	
2-FURFURYLALCOHOL (2-FOL) FURFURYLALCOHOL 2-FURFUOL	5-HYDROXYMETHYL-2-FURFURAL (5-HMF) 5-HYDROXYMETHYL-2-FURALDEHYDE

Figura 2.6 Estructura química de los compuestos furánicos más importantes [9]

De estos, el de mayor concentración en el aceite es el 2 – Furfuraldehído, seguido por el 2 – Metil Furfural. Por ello, y por el hecho de que determinados compuestos furánicos son inestables (especialmente el 2 Furfuril Alcohol) [6], [22], la mayoría de los autores basan el diagnóstico del envejecimiento exclusivamente en el 2 Furfuraldehído o 2FAL.

Se ha propuesto que los compuestos furánicos se originan primariamente por la descomposición de la hemicelulosa, y no por la celulosa. De acuerdo a varios autores [23], [24] esto puede disminuir el potencial de su uso, dado que la hemicelulosa es la parte más frágil del papel y no es representativa del papel aislante (supone tan solo entre el 6 y el 7 % del papel). Sin embargo, los mecanismos de degradación propuestos muestran que el 2FAL también puede generarse a través del 5HMF resultante de la descomposición de la celulosa.

Varios mecanismos de degradación térmica de la celulosa han sido propuestos por diferentes autores dependiendo de si la reacción predominante es la hidrólisis o la pirólisis de las unidades de glucosa [19]. En el segundo caso la pirólisis de la glucosa genera

levoglucosano (1,6 anhidro β D glucopiranos), un azúcar deshidratado que después de una serie de transformación de enlaces y posterior pérdida de agua y formaldehído da 2FAL entre otros productos. La hidrólisis de la glucosa provoca la formación de un epóxido de un enol seguido por una reorganización de enlaces y posterior deshidratación y pérdida de formaldehído para dar 2FAL y otros productos como se muestra en la Figura 2.7.

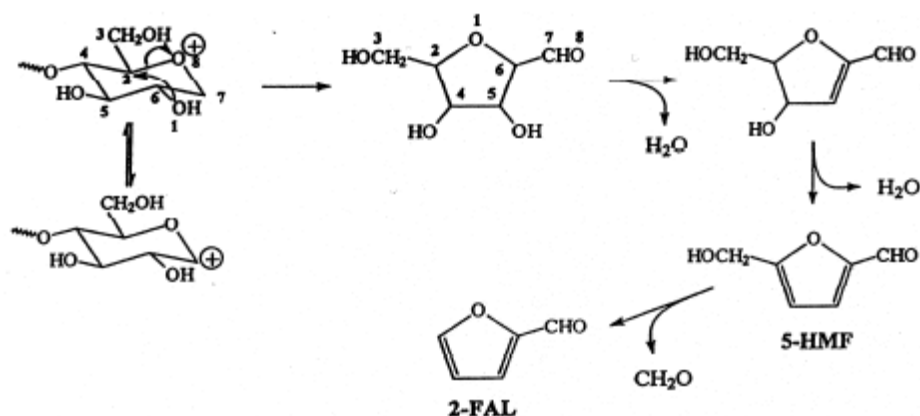


Figura 2.7 Uno de los mecanismos de reacción más probables de generación de 2FAL [9]

Liao et al. [25] ha propuesto un mecanismo diferente obtenido mediante simulación molecular del proceso de pirólisis. Según ese proceso el anillo molecular de la glucosa se abre antes de que se genere furfuraldehído, ver Figura 2.8.

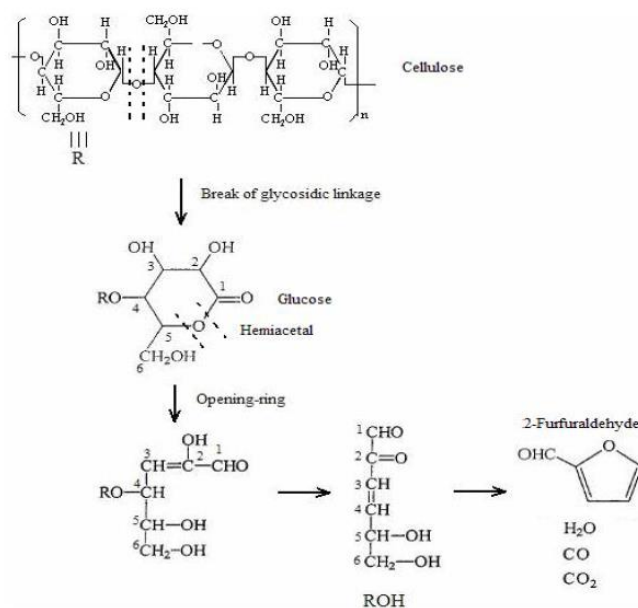


Figura 2.8 Mecanismo de formación de 2FAL propuesto por Liao [25]

La formación de furanos depende de varios factores, tales como la temperatura, la humedad y el tipo de papel [26]. Höhlelein también mostró que a temperaturas normales de servicio el desarrollo de furanos está más influenciado por el contenido en humedad que por la temperatura, de forma que los transformadores húmedos tienen mayores niveles de furanos. También mostraron que la presencia de oxígeno juega un papel muy importante, de forma que los transformadores con respiración tienen un mayor contenido de furanos que aquellos con un menor contenido en aire [27], [28].

El tipo de papel es un factor muy importante en la formación de furanos, pues la formación de furanos en papeles térmicamente mejorados es mucho menor que en el papel Kraft [29], ver Figura 2.9.

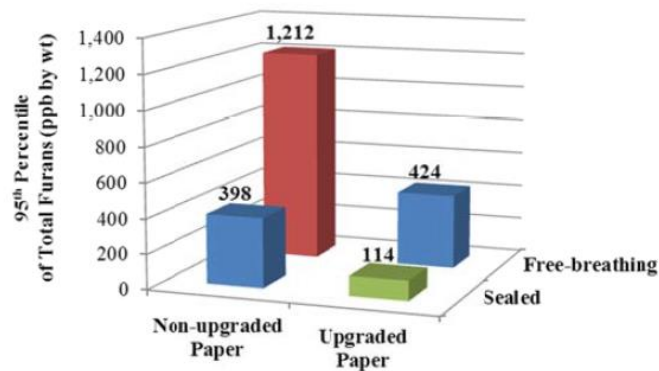


Figura 2.9 Concentración de furanos en el aceite en transformadores con papel Kraft y con papel mejorado térmicamente [29]

Como se ha indicado, los compuestos furánicos se forman en el papel y sin embargo, para fines de diagnóstico se miden en el aceite. El reparto de furanos entre el papel y el aceite depende de la temperatura [30], de la humedad, del tipo de aceite y otros [31], por eso en la interpretación de los datos de furanos es importante tener en cuenta la temperatura y la humedad del aceite en el momento de la toma de muestras. Yang[31] obtuvo un diagrama de reparto de 2FAL entre el aceite y el papel en función de la temperatura, la Figura 2.10 muestra que cuanto mayor es la temperatura mayor es la cantidad de furfural que migra al aceite. Las curvas obtenidas también muestran que a una temperatura constante el cociente entre el furfural en el aceite y el furfural en el papel no se mantiene constante, sino que cuanto más cantidad de furfural hay (y por tanto

cuanto mayor es el envejecimiento) mayor es el cociente 2FAL en aceite entre 2FAL en papel.

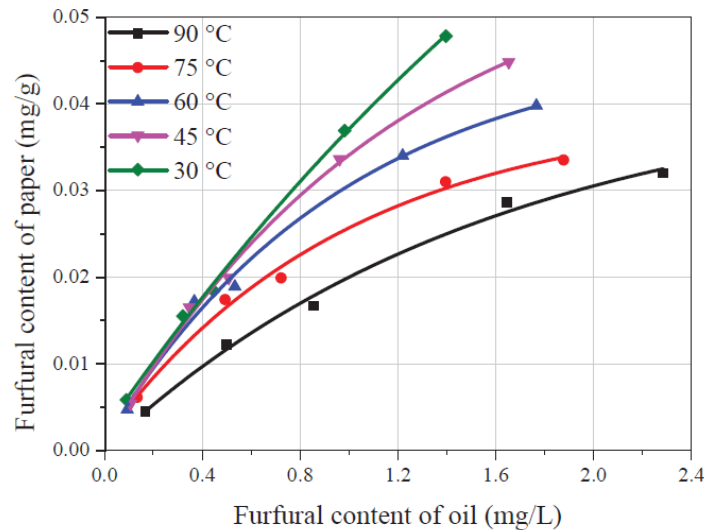


Figura 2.10 Concentración de furanos en el aceite en transformadores con papel Kraft y con papel mejorado térmicamente [31]

2.4 Estado del arte en envejecimiento de papeles aislantes

El papel se inventó en China en el siglo II a.C., y fue introducido en occidente por los árabes en el siglo XI [32]. La celulosa fue descubierta en 1838 por el químico francés Anselme Payen, que la aisló de pulpa de plantas y determinó su fórmula química [33]. En 1920 Hermann Staudinger determinó la estructura polimérica de la celulosa [32]. El papel se utilizó como aislante de cables y del hilo de cobre de los transformadores en épocas muy tempranas (“el uso de la celulosa ... es casi tan antiguo como la industria eléctrica” [34]). Aunque los primeros transformadores fueron secos (por ejemplo el transformador que en 1891 enlazó Lauffen con Frankfurt), en 1904 ya se utilizaban transformadores con un aislamiento de papel impregnado en aceite [35].

En 1905 Rayner [36] discutió el efecto de la temperatura en el aislamiento apuntando la rápida disminución de vida a temperaturas altas. Por esa misma época Fisher llevó a cabo los primeros estudios sobre envejecimiento de papeles aislantes en cables de baja tensión, en forma de ensayos sistemáticos de resistencia a la tracción [37]. Fisher identificó el agua y la temperatura como factores de envejecimiento.

En 1913 el AIEE organizó un simposium sobre el tema, en el que se presentaron artículos muy interesantes [38]. Uno de los objetivos del simposium era determinar cuál es la máxima temperatura compatible con una vida razonable de la máquina (al menos 15 años, y quizá 20 o 25 [39]), otro fue dilucidar cuánto se puede sobrepasar dicha temperatura durante momentos puntuales. Como consecuencia de este simposium se elaboró la norma AIEE de transformadores del año 1913 que estableció en 105 °C la máxima temperatura del punto caliente en régimen nominal (posteriormente cambiada a 95 °C) y en 55 K el máximo calentamiento medio de los arrollamientos (medido por variación de resistencia) [40].

En su artículo de 1921 Fisher discute los ensayos para medir la variación de las características en el papel y muestra que los ensayos de tracción no son satisfactorios como medida del envejecimiento; en su lugar propone un ensayo de resistencia al desgarramiento y describe dos máquinas para este propósito. También deben citarse los trabajos de Clark destinados a obtener el valor de la temperatura a la cual el papel sufre un envejecimiento importante [41].

Con objeto de obtener unas indicaciones que permitieran cargar de forma segura un transformador en el caso de cargas variables en el tiempo, Montsinger en 1930 [39] realizó unos ensayos para conocer el envejecimiento de los papeles aislantes con la temperatura. Fruto de estos experimentos es la conocida regla de que la tasa de envejecimiento de los papeles aislantes se dobla por cada 8 °C de incremento de temperatura. Esta regla sirvió de base para estimar la capacidad de sobrecarga de los transformadores hasta finales de los años 40 del pasado siglo y aún hoy la recoge la norma IEC 60076-7 [42].

Entre 1935 y 1942 [43], [44] estudió la generación de productos de descomposición de la celulosa (especialmente ácidos y agua) a través de ensayos en diferentes condiciones (con aire, con oxígeno, con nitrógeno, con papeles previamente secados, etc) y la influencia de estos subproductos en los procesos de envejecimiento y verificó que el agua y los ácidos a su vez influyen en el envejecimiento. A él se debe la conocida regla de que la vida del papel se reduce a la mitad cuando se duplica el contenido en agua. También matizó la regla de los 8 °C de Montsinger.

Los resultados publicados por AIEE en 1947 [45] muestran que disminución del esfuerzo tensil de la celulosa no se mantiene al transcurrir el tiempo.

En 1948 Dakin analizó el envejecimiento de papeles aislantes como una reacción química [46], [47] (aunque Dakin reconoce diferentes reacciones químicas de envejecimiento dependiendo de la presencia de oxígeno de agua y de la temperatura) y de este modo sustituyó la regla aproximada de los 8 °C de Montsinger por una expresión más precisa y un enfoque más científico del problema. Dakin asimila el número de enlaces en la molécula de celulosa a la concentración de especies químicas en una reacción. Seguidamente utiliza una ley bien conocida de la química que dice que la velocidad a la que disminuye la concentración de especies en una reacción es proporcional a la propia concentración de especies elevada a un exponente que es el orden de la reacción. La constante de proporcionalidad es llamada Tasa de Reacción [48], [49]. Para el caso de reacciones de primer orden, Dakin obtuvo la expresión de la evolución de la tasa de reacción con la temperatura. La expresión obtenida para expresar la velocidad de envejecimiento del papel aislante es la base del enfoque actual en estudios de envejecimiento de papeles. La teoría de Dakin fue completada por Mamlow [50] para formar lo que hoy se conoce como ecuación del envejecimiento de Arrhenius-Dakin.

En 1951 Vogel et al. compararon el envejecimiento de diferentes tipos de papel (manila, papel kraft y papel algodón) [51] analizando la tangente de delta, el color y la acidez del aceite. Este estudio puso de manifiesto el superior comportamiento del papel kraft. Whitman [52] mostró la dependencia del envejecimiento de papeles al aire con el espesor. Otro interesante artículo de esa década es el de Berberich [53], con lo que la evaluación de las características térmicas de los materiales aislantes.

En 1943 Murphy identificó los gases generados durante la descomposición del papel [54], estos gases fueron usados posteriormente por muchos autores para identificar el deterioro del papel [55]. Febre, por el contrario, midió el deterioro por la disminución del peso molecular de las moléculas de celulosa, y por el contenido en acidez [56].

Al final de la década de los 50 del pasado siglo, comenzaron a utilizarse en transformadores papeles térmicamente mejorados [57]–[59] que se habían desarrollado recientemente para otras aplicaciones.

Los primeros estudios sobre la cinética del envejecimiento en aceite midieron los cambios en el grado de polimerización resultante del envejecimiento [56], [60], [61]. El fin de vida del papel se relacionó con un valor mínimo del grado de polimerización, que según los autores consultados va de 150 [56] a 350 [60], [61], aunque hoy en día el valor más aceptado es 200 [62]. Bouvier calculó la energía de activación de la reacción de envejecimiento y demostraron que esta energía de activación depende linealmente de la humedad. Los autores anteriores a Fabre evaluaban el envejecimiento en términos de velocidad de pérdida de vida, sin embargo, el evaluarlo en términos de grado de polimerización (DP) es un enfoque más científico, ya que el grado de polimerización puede ser determinado experimentalmente, es un valor absoluto y las propiedades físicas están relacionadas con el DP.

En 1977 Lawson [63] obtuvo una relación lineal entre el grado de polimerización y la resistencia a la tracción en un amplio rango de valores del grado de polimerización.

En 1981 Simoni [64] formuló una teoría de envejecimiento que tiene en cuenta no sólo el envejecimiento térmico sino el envejecimiento debido al campo eléctrico.

En 1984 Burton describe una técnica para diagnosticar el envejecimiento de papeles aislantes mediante el análisis de compuestos furánicos [18].

En 1985 Shroff y Starnet [65] hicieron un estudio sistemático e intensivo (algunos de los experimentos se prolongaron durante año y medio) del envejecimiento de varios tipos de papel (manila, kraft y térmicamente mejorado) en un gran número de condiciones y aprovecharon para medir la generación de furfuraldehído, con el método desarrollado por Burton [18]. Según las estimaciones de Shroff en condiciones ideales un papel se vuelve quebradizo a los 38 años, y cuando el contenido en humedad sube al 2 % la vida se reduce a apenas 2 años. Sus ensayos también mostraron una correlación entre el grado de polimerización y la concentración de 2FAL en el aceite. En ese mismo año Shafizadeh [66] describe la cinética de la reacción de pirólisis.

En 1987 Moser y Dahinden [67] describen el envejecimiento como un proceso en dos etapas, un envejecimiento inicial rápido seguido por una etapa de envejecimiento más lento. Estos autores proponen una ecuación diferencial de primer orden para describir el envejecimiento y obtienen a partir de ella la evolución en el tiempo de la resistencia a la

tracción. También obtienen un modelo para describir la evolución del grado de polimerización en el tiempo en la mencionada segunda etapa de envejecimiento.

En 1988 Unsworth [68] describe un posible mecanismo de descomposición de celulosa para 5-Hydroxymetil-2-Furfuraldehído (5-HMF), e investiga la estabilidad de este compuesto y la formación de otros compuestos furánicos a partir de éste. También justifica de forma teórica la pérdida de resistencia a la tracción del papel al envejecer. Unsworth realizó una serie de experimentos en laboratorio en diferentes condiciones (impregnado, sin impregnar, con y sin oxígeno) para correlacionar la rigidez mecánica con la concentración de compuestos furánicos en el aceite.

Entre 1992 y 2000 Emsley y su equipo publicaron una serie de artículos sobre el envejecimiento del papel aislante en transformadores de potencia [6], [10], [14], [69]–[72]. En esos artículos proponen un modelo de envejecimiento que es el aceptado, con pequeños cambios, por la mayoría de los autores, este modelo de envejecimiento será expuesto en el Apéndice A.1 de esta tesis; Emsley [73] y Gasser [72] modifican el modelo de envejecimiento para tener en cuenta la etapa final, un envejecimiento más lento (con un grado de polimerización próximo a 200). A diferencia del modelo de Moser [67], este modelo es aplicable en las dos etapas de envejecimiento. En [10] Emsley obtiene el valor de la energía de activación trabajando con datos de otros autores, así como el valor del término pre-exponencial (ver Apéndice A.1) para diferentes valores de humedad. En [14] Ali propone el uso de la Cromatografía de Exclusión por Tamaño o SEC (Size Exclusion Chromatography) como técnica de medida para determinar cambios en la distribución del peso molecular de la celulosa. En [72] Gasser estudia el efecto del espesor sobre el envejecimiento, tanto en papel Kraft como en papeles térmicamente mejorados. En los cuatro artículos publicados en el 2000 hacen un estudio exhaustivo del envejecimiento de papeles, tratando temas tales como los factores que afectan a la medida del grado de polimerización por el método del viscosímetro [6], la formación de compuestos furánicos y su estabilidad, los efectos del oxígeno y la humedad sobre el envejecimiento y las consecuencias sobre la resistencia a la tracción [6], [10], [71].

En 1995 y 1996 Hill [20], [74], [75] publica una serie de tres artículos dedicados al envejecimiento de la celulosa. El primero de ellos [74] recomienda el uso de la Cromatografía por Permeabilización de Gel (GPC) para medir el peso molecular de la

celulosa, mediante este método obtiene un valor para la energía de activación de la celulosa en la zona de temperaturas 130-165 °C. En [20] obtiene una relación entre la resistencia a la tracción y el grado de polimerización más precisa que la obtenida por Lawson [63]. En [75] Hill describe un modelo de formación de furanos que proporciona la evolución de furanos en el tiempo durante los ensayos de envejecimiento acelerado. El modelo es capaz de predecir con razonable precisión el contenido total en compuestos furánicos medido durante los ensayos realizados. Observó que la cantidad de furanos de papeles que contienen hemicelulosa y celulosa es considerablemente diferente de la de aquellos papeles que sólo contienen celulosa.

Entre 2004 y 2011 Lundgaard y sus colaboradores publicaron una serie de artículos que guardan relación en mayor o menor medida con el envejecimiento de papel kraft [76]–[82] y de papel térmicamente mejorado [83]. El primero de los artículos [76] no tiene una relación directa con el envejecimiento, sino que es un estudio del reparto de diferentes ácidos carboxílicos entre el papel y el aceite, pero se cita aquí por la influencia de dichos ácidos en el envejecimiento de los papeles. El segundo de los artículos [77] trata sobre el efecto de la humedad, el oxígeno y la acidez en el envejecimiento de papeles kraft y de papeles térmicamente mejorados. En el artículo se presenta una teoría de la hidrólisis basada en la disociación de los ácidos de bajo peso molecular; esta disociación está potenciada por la presencia de agua en el papel, y por tanto es más efectiva cuanto mayor sea la humedad del aislamiento celulósico. Para este estudio utiliza el modelo de Emsley. Realizó experimentos de envejecimiento acelerado sobre papeles y obtuvo resultados tales como la resistencia a la tracción, la energía de activación y la tasa de reacción, la acidez, la generación de 2FAL para diferentes contenidos en agua y en oxígeno y para diferentes tipos de papel. En [78], [79] Lundgaard investiga la influencia de cinco ácidos diferentes en el proceso de hidrólisis. De esta forma obtiene qué ácidos son absorbidos por el papel (fórmico, acético y levulínico) y cuales no (nafténico y esteárico). Obtiene las tasas de reacción añadiendo cada uno de los ácidos y analiza cuáles influyen más en el envejecimiento de la celulosa (disminución del DP).

En [62], [80], [82] Lundgaard y su equipo estudian el envejecimiento de papeles aislantes debido a las reacciones de oxidación. Obtiene las energías de activación para la reacción de hidrólisis y para la reacción de oxidación que, en contra de lo aceptado tradicionalmente, son diferentes, siendo la energía de activación de la reacción de

oxidación mucho menor. Para sus ensayos utilizaron un microcalorímetro, descrito en [82]. Los autores destacan la dificultad de obtener valores precisos de la energía de activación, ya que en la práctica la oxidación y la hidrólisis coexisten.

En 2005 Ding y Wang [84], [85] presentaron un nuevo modelo de envejecimiento de la celulosa, válido tanto para envejecimiento de papeles en aceite vegetal como para envejecimiento de papeles en aceite mineral, usando el concepto de acumulación de la degradación. Este modelo es usado para determinar la evolución del grado de polimerización del papel y a partir de él se obtiene una expresión que permite determinar la evolución de la resistencia a la tracción del papel a medida que progresa el envejecimiento. A pesar de ser un modelo posterior a los de Emsley, hasta la fecha este modelo no ha despertado mucho interés en la comunidad científica, a juzgar por el número de citas de dichas publicaciones.

Entre 2012 y 2014 Lelekakis, Martin y sus colaboradores presentaron una serie de artículos sobre envejecimiento de papeles aislantes [86]–[89]. En [87] utilizan la ecuación de envejecimiento de Emsley y obtienen el valor de la tasa de reacción, del término preexponencial (ver Apéndice A.1) y de la energía de activación para el caso de papeles envejecidos con un bajo nivel de oxígeno (en cuyo caso prima la reacción de hidrólisis). Para evitar la variación de humedad durante el proceso de envejecimiento acelerado, los autores añadían agua periódicamente a las muestras bajo estudio. Como conclusión del estudio los autores elaboran una familia de curvas que de la expectativa de vida del papel en función de la temperatura y del contenido en humedad para papel kraft y para papel térmicamente mejorado. En [86] obtienen el valor de la tasa de reacción, del término preexponencial y de la energía de activación para el caso de papeles envejecidos con elevado nivel de oxígeno. A la vista de que la expectativa de vida depende del nivel de oxígeno disuelto en el aceite dividen los transformadores en dos categorías: contenido en oxígeno medio y contenido en oxígeno elevado.

En [89] Lelekakis y sus colaboradores completan los estudios anteriores, pues si anteriormente habían analizando la influencia del agua y del oxígeno ahora analizan el efecto de los ácidos en el envejecimiento. En la primera parte del artículo expone la formación de ácidos debido a las reacciones de envejecimiento. En el artículo proporciona los valores del término preexponencial A incluyendo los efectos de la temperatura, el

agua, el oxígeno y la acidez del aceite. En [88] ensayan papeles aislantes procedentes del algodón y lo comparan con el envejecimiento del papel kraft y del papel térmicamente mejorado. La conclusión es que este tipo de papel se comporta de forma muy semejante al papel Kraft.

Como conclusión de los estudios de Lelekakis, Martin y sus colaboradores [90] presentaron en 2015 un modelo para calcular la vida residual del aislamiento celulósico de transformadores de potencia alternativo al método utilizado por la norma IEEE C57-91 [91]. A diferencia del modelo IEEE, este modelo tiene en cuenta el contenido en oxígeno y en agua del aislamiento del papel kraft. A diferencia de otros modelos analizados en este apartado, este modelo es aplicable a transformadores completos, y no a muestras de papel envejecidas, no obstante, el modelo desarrollado se basa en las investigaciones de Lelekakis y su equipo.

En 2016 Fu [12] estudió la relación entre las estructuras cristalinas y amorfas de las fibras de papel y el grado de polimerización utilizando la técnica de difracción de rayos X (X-RD). Mostró que el índice de cristalinidad aumentaba durante el envejecimiento, lo cual es achacado a la recristalización de la región amorfa de las fibras durante el proceso de envejecimiento.

En 2017 Arroyo.Fernández y Fofana [15] estudiaron la dependencia entre el contenido en nitrógeno de los papeles térmicamente mejorados y su velocidad de envejecimiento. También analizaron la viabilidad de utilizar metanol y etanol como marcadores de envejecimiento [92], tal como ha sido propuesto por otros autores [93]–[100].

2.5 Predicción del grado de polimerización del papel a partir de la medida de compuestos furánicos.

Algunos autores han propuesto expresiones matemáticas que relacionan la concentración de compuestos furánicos medidos en el aceite de un transformador con el grado de polimerización del aislamiento celulósico [101], [102]. Para ello se llevaron a cabo ensayos de envejecimiento acelerado de muestras de papel en diferentes laboratorios [6], [9], [21], [103].

Como se indicó anteriormente, la mayoría de los autores basan el diagnóstico en el 2FAL al ser el compuesto más abundante y estable. En 1991 Chendong [104] propuso la siguiente ecuación para relacionar el contenido en 2FAL y el grado de polimerización

$$\log_{10}(2FAL) = 1,51 - 0,0035 \cdot DP \quad (2.1)$$

Donde 2FAL representa la concentración de 2-furfuraldehído en mg/L de aceite.

Expresiones semejantes a las de Chendong son también utilizadas por otros autores, pero variando los coeficientes a y b .

$$\log_{10}(2FAL) = a - b \cdot DP \quad (2.2)$$

La Tabla 2.1 muestra los coeficientes utilizados por algunos autores [101], [105], [106], [107].

Shkolnik [29] utiliza una ecuación semejante, pero empleando la concentración de 2FAL en partes por billón americano .

$$DP = -285,7 \cdot \log_{10}(2FAL \cdot 0,88) + 1288,6 \quad (2.3)$$

Una de las razones de que las constantes de los modelos sean tan diferentes es que dependen mucho del cociente masa de aceite/masa de papel. También influyen otros factores como el agua, el oxígeno o la acidez.

En 1999 De Pablo [103] desarrolló un modelo de degradación que sugiere que cada vez que tres cadenas de celulosa se rompen se genera una molécula de 2FAL. Admitiendo que el grado de polimerización inicial del papel es 800 y que la relación entre el aceite y el papel en el transformador es de 25, llegó a la ecuación siguiente:

$$DP = \frac{7100}{8,88+2FAL} \quad (2.4)$$

Donde 2FAL representa la concentración de 2-furfuraldehído en mg/kg de aceite.

Tabla 2.1 Resumen bibliográfico de coeficientes a y b para la ecuación de Chendong.

Autor	Año	a	b	Fuente	Observaciones
Burton		2,57	0,0046		
Vuarchex		2,6	0,0049	[02Lut]	
De Pablo y Pahlavanpour	1997	3,41 3,57 1,82 3,61 3,40	0,00264 0,00355 0,00166 0,00365 0,00287	[21]	Presentaron cinco ecuaciones diferentes suministradas por cinco laboratorios diferentes que participaban en el proyecto. En las columnas a y b se muestran los valores de los cinco laboratorios.
Zhang y otros (Universidad de Xi'an)	2002-2008	1,065	0,0027	[108]–[111]	El equipo de la Universidad de Xi'an ha publicado diferentes parámetros de a y b desde 2002 hasta 2008. Los que aquí se indican son de 2008.
Heisler y Banzer	2003	1,46	0,0031	[03Hei]	Para $100 < DP < 900$
Chaohui	2010	1,167	0,0029	[112]	Obtenido de transformadores en campo
Martins	2011	2.25	0,0046	[105]	Para transformadores acorazados con una relación aceite/papel (en peso) de 4
Martins	2011	2,06	0,0046	[[105]	Para transformadores de columnas con una relación aceite/papel de 6,2.
Leibfried	2013	1,4	0,003	[113]	
Li	2014	3,785	0,0083	[114]	

En 1999 De Pablo [103] desarrolló un modelo de degradación que sugiere que cada vez que tres cadenas de celulosa se rompen se genera una molécula de 2FAL. Admitiendo que el grado de polimerización inicial del papel es 800 y que la relación entre el aceite y el papel en el transformador es de 25, llegó a la ecuación siguiente:

$$DP = \frac{7100}{8,88 + 2FAL} \quad (2.5)$$

Donde 2FAL representa la concentración de 2-furfuraldehído en mg/kg de aceite.

Sin embargo, no todo el papel del arrollamiento de un transformador se degrada de la misma forma, por lo que De Pablo obtuvo el mínimo grado de polimerización suponiendo que el 20% del papel se degrada rápidamente.

$$DP_{min} = \frac{800}{0,186 \cdot 2FAL + 1} \quad (2.6)$$

Estas expresiones no tienen en cuenta la influencia de factores tales como el oxígeno, la humedad o el tipo de aceite en la generación de furanos.

Para Emsley et al. [6] la tasa de variación de 2FAL es más importante que el valor en sí. Ellos encontraron que por debajo de un DP de 400 el contenido en 2FAL se incrementa significativamente y expresaron la producción de 2FAL en términos de tasa de reacción utilizando una expresión tipo Arrhenius. La idea fue mejorada por Cheim [115] y la tradujo en la siguiente expresión

$$DP = \left(\frac{2FAL}{\lambda} \right)^{\frac{1}{\psi \cdot d}} \quad (2.7)$$

Donde λ , ψ y d son constantes que dependen del tipo de papel, y de los gradientes térmicos en el arrollamiento.

La Figura 2.11 muestra una comparación entre los resultados de algunas de las ecuaciones expuestas [9].

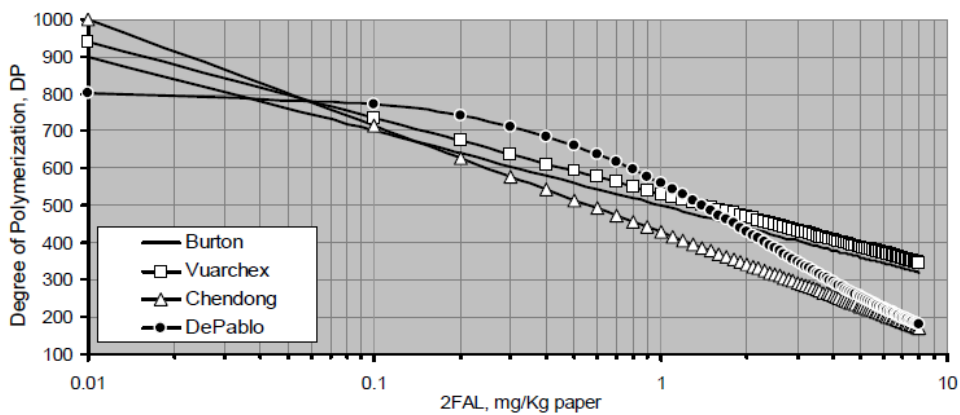


Figura 2.11 Comparación entre la predicción de DP arrojada por alguno de los modelos de furfural más utilizados.

Los autores mencionados hasta ahora basan el diagnóstico exclusivamente en el contenido en 2FAL, sin embargo, también se encuentran en la bibliografía autores que utilizan para el diagnóstico las concentraciones de otros gases.

En el año 2000 Wetzer et al. [116] proponen una relación entre el grado de polimerización (DP) de un transformador y el contenido en furanos y CO obtenidos de transformadores desmantelados. Esta relación se estableció al observar que al representar el grado de polimerización (DP) en función del contenido en furanos se observaba una gran dispersión en los datos que disminuía al añadir la concentración de gases disueltos en el aceite del transformador a la fórmula. La relación que estos autores proponen es la siguiente:

$$DP = 1,75 \cdot 10^{-5} * X^2 - 0,17 * X + 564 \quad (2.8)$$

Siendo X el producto del contenido de furanos y CO.

En 2005 Pradhan [117] propone una expresión para calcular el grado de polimerización del papel teniendo en cuenta todos los compuestos furánicos, el CO y el CO₂:

$$DP = C_0 + a \cdot \log(CO) + b \cdot \log(CO_2) + c \cdot \log(TF) + \\ d \cdot \log(FD) + e \cdot \log(AF) + f \cdot \log(M) \quad (2.9)$$

Donde TF es la concentración total de furanos, FD es la concentración de 2FAL, AF es la concentración de 2-acetilfurano (2ACF) y M es la concentración de 5-hidroximetil-2-furfural (5HMF) (todos en ppb excepto las concentraciones de CO y CO₂). Los coeficientes C₀, a, b, c, d, e y f son obtenidos mediante un ajuste de correlación.

Como se desprende de la Tabla 2., Chaohui [118] no utiliza las concentraciones de CO y CO₂ para estimar el DP, pero proporciona una ecuación para juzgar si el transformador sigue un patrón de envejecimiento normal o anormal [119].

$$y = 2,344 * CO_2 - 3,832 * CO - 2,523 * \text{furfural} + 2,569 \quad (2.10)$$

Si y es próximo a cero presumiblemente el modo de envejecimiento del transformador es anormal, producto de una falta. En cambio, si y se acerca a 1 el envejecimiento que se produce en el transformador es el normal.

Algo parecido hacen Yan y sus colaboradores de la Universidad de Xi'an [120], que definen una variable probabilística P que determina la probabilidad de que el envejecimiento sea anormal. Esta variable P depende de y ,

$$y = -0,162 + 24,49 \cdot \text{furfural} - 43,156 \cdot \frac{CO_2}{CO} + 18,388 \cdot (CO + CO_2) - 20,323 \cdot CO \quad (2.11)$$

Hasta aquí las expresiones propuestas en la literatura para transformadores con papel Kraft. También existen estudios que relacionan la concentración de furanos en el aceite con el grado de polimerización para papeles térmicamente mejorados, pero al ser la producción de furanos menor, los estudios son mucho menos numerosos. Entre ellos merece destacar el de Shkolnik [29] que relaciona la concentración total de furanos (suma de los cinco furanos más significativos encontrados en el aceite) con el grado de polimerización del papel

$$DP = -343,8 \cdot \log_{10}(\text{Total Furans}) + 1387,5 \quad (2.12)$$

|Capítulo 3

Estudio experimental

En este capítulo se describe el estudio experimental llevado a cabo para analizar los procesos de envejecimiento del papel Kraft impregnado en aceite. En primer lugar se exponen los objetivos del estudio y posteriormente se describe el diseño de los objetos de ensayo y las condiciones experimentales aplicadas. Los resultados del estudio se emplearán para desarrollar los modelos de envejecimiento y de generación de furanos presentados en la tesis.

3.1 Objetivos del estudio experimental.

El estudio experimental se diseñó con el objeto de alcanzar los siguientes objetivos:

- Determinar las tasas de envejecimiento del papel Kraft a distintas temperaturas.
- Obtener datos para llevar a cabo una verificación experimental de los modelos de envejecimiento disponibles en la literatura.
- Estudiar el efecto de la humedad sobre la tasa de envejecimiento del aislamiento sólido.
- Analizar qué productos se generan durante el envejecimiento del papel y buscar marcadores que permitan hacer un diagnóstico fiable del estado de los transformadores.

- Desarrollar herramientas que ayuden a estimar el grado de envejecimiento del aislamiento sólido del transformador a partir de estos marcadores.

3.2 Diseño de los objetos de ensayo.

3.2.1 Materiales empleados.

Los principales materiales utilizados en la construcción de los transformadores son el hierro, el cobre, la celulosa y el aceite. De ellos, los dos últimos se encuentran en diferentes partes del transformador con finalidades mecánicas y dieléctricas, en el caso de la celulosa, y de refrigeración y aislamiento en el caso del aceite.

El estudio experimental llevado a cabo en la tesis, analizó el proceso de envejecimiento del aislamiento celulósico de un transformador en presencia de aceite y de cobre. Es importante destacar que, a pesar de que es sabido que la presencia de cobre cataliza las reacciones de envejecimiento del papel y especialmente las del aceite, en muchos de los ensayos de envejecimiento acelerado que se encuentran referenciados en la bibliografía no se incluyó este material en las probetas de ensayo. La norma IEEE C57.100-2011 [121] que describe la forma en que se deben diseñar los ensayos de envejecimiento acelerado de aislamientos celulósicos de transformadores, recomienda que se incluya este elemento en las celdas de ensayo con el fin de “evaluar de manera realista el envejecimiento del aislamiento sólido de los transformadores”.

Dentro del transformador la celulosa se encuentra en diferentes formas (madera, cartón, papel corrugado, etc) pero son las pletinas encintadas con papel Kraft las utilizadas para la fabricación de los arrollamientos de los transformadores. El aislamiento sólido que recubre las pletinas de cobre que constituyen los arrollamientos del transformador, es el que se encuentra sometido a mayores sollicitaciones térmicas en un transformador en servicio, y es además uno de los elementos más críticos para garantizar el buen funcionamiento del equipo. Cuando el grado de envejecimiento del aislamiento sólido de esta zona del transformador es elevado, este se vuelve quebradizo pudiendo dar lugar, en caso de rotura, a cortocircuitos entre espiras y puntos calientes.

Por el motivo anterior se decidió emplear el tipo de papel Kraft utilizado para la construcción de los arrollamientos en el estudio experimental de la tesis. El papel Kraft

empleado en los ensayos se extrajo de una bobina constituida a base de pletina de cobre encintada con papel Kraft, ver las Figuras 3.1 y 3.2, adquiridas al fabricante Vicente Torns S.A.U.

El papel que encintaba la pletina de cobre tenía una conductividad térmica de 0,16 W/m°C, y un índice térmico, o IT, de 105 °C [122].



Figura 3.1 Pletinas de cobre encintado suministrados por Vicente Torns S.A.U. Fotografías tomadas del catálogo “Winding Wire” publicado por la empresa Vicente Torns.[123]

Para obtener el papel que se empleó en los ensayos se cortaron y desencintaron trozos de pletina de 6 cm de longitud. Las dimensiones de los trozos de pletina empleados se detallan en la Tabla 3.1.



Figura 3.2 Trozo de pletina de cobre encintada con papel Kraft y muestras de papel extraídas de las pletinas y empleadas en los ensayos de envejecimiento acelerado.

Tabla 3.1 Dimensiones de las pletinas de cobre de las que se extrajeron las muestras de papel y de cobre empleadas en el análisis.

Cobre	Espesor (mm)	2,06
	Anchura (cm)	7,48
	Peso (g) de 6 cm	8,022
Papel Kraft	Espesor (mm)	0,166
	Anchura (cm)	1,3
	Peso (g) de 6 cm	0,105

En cuanto al aceite, el fluido seleccionado para el estudio fue el aceite mineral Nytro Taurus, comercializado por Nynas S.A [124]. Este fluido es un aceite nafténico de tipo no inhibido que cumple con los requisitos para aceite minerales nuevos para uso dieléctrico, según la norma IEC 60296 [125]. Se optó por este tipo de aceite por ser un fluido aislante ampliamente utilizado en la fabricación de transformadores con baño de aceite. Las propiedades del aceite se detallan en Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Propiedades del aceite mineral empleado en el estudio experimental.

PROPIEDADES DEL ACEITE	
Viscosidad a 40 °C	10 mm ² /s
Densidad a 20 °C	0.870 kg/dm ³
Punto de inflamación	152 °C
Punto de congelación	- 48 °C
Tensión de ruptura dieléctrica	50 kV/2,5mm
Contenido en agua	< 20 ppm
Acidez	< 0,01 mgHOH/gr
Contenido en furanos	< 0,05 ppm
Fabricante	Nynas – Nytro Taurus
Tipo	(U) No inhibido

3.2.2 Viales de ensayo

Como probetas de ensayo se emplearon viales de vidrio transparente de volumen 125 ml cerradas con una cápsula de aluminio y septum de PTFE-Silicona como elemento de cierre, ver Figura 3.3. Se seleccionó este tipo de septum para garantizar la estanqueidad de los viales durante los ensayos y considerando las altas temperaturas y tiempos de ensayo empleados.

Los viales y los septum, ver Figura 3.3, fueron suministrados por la empresa Sugelabor S.A.[126].



Figura 3.3 Viales de vidrio empleados en los ensayos de envejecimiento.

3.2.3 Proporciones de los distintos materiales

Para definir la cantidad de papel Kraft que se introduciría en cada vial de ensayo, se consideró la mínima masa de papel necesaria para realizar las determinaciones por duplicado planteadas en el estudio, y la relación típica entre el peso de distintos materiales en los transformadores.

En un transformador de potencia, la proporción típica de celulosa respecto al peso total de aceite es de entre el 10 % y el 20 %. Del total de celulosa, aproximadamente el 20 % corresponde al papel Kraft o papel Kraft comprimido utilizado en la construcción de los devanados. En cada uno de los viales empleados para el ensayo de envejecimiento se trató de reproducir las proporciones entre los distintos materiales en un transformador. Esto representa una relación de entre 25 y 30 veces el peso del aceite respecto al peso del papel utilizado para los devanados.

Por otro lado, para los análisis propuestos, la mínima cantidad de aceite a utilizar se estimó en: 10 ml para la determinación de furanos, 20 ml para la determinación de los gases, otros 20 ml para la determinación de la acidez y 5 ml para la determinación del contenido en agua, en total un mínimo de 55 ml de aceite por vial. En cuanto al peso de

papel, la cantidad mínima a utilizar se estimó en 1 gr para la determinación del grado de polimerización y una cantidad similar para la determinación del contenido de humedad en el papel.

Con el fin de obtener una proporción adecuada entre aceite y papel, se desencintaron 11 pletinas de cobre de 12.6 cm de longitud y anchura 1.3 cm, obteniendo una masa de papel de 0.26 g por cada pletina. Además, en cada vial se introdujo 100 ml de aceite nuevo y seco, y una pletina de las mismas dimensiones que las anteriores, pero esta vez sin retirar el papel, con el fin de considerar el efecto de la presencia de este elemento en el experimento. Las cantidades de cada uno de los materiales introducidas en los viales de ensayo se resumen en la Tabla 3.3. Considerando estas cantidades la relación aceite/papel obtenida para las probetas de ensayo fue de 28.

Tabla 3.3 Cantidad papel, aceite y cobre introducidas en los viales de ensayo.

	Cantidad	Masa (g)
Papel	12 tiras	3.12
Aceite	100 ml	87
Cobre	1 conductor	8.6

Otro de los aspectos que se incluyeron en el estudio, es la influencia de la presencia de oxígeno sobre el envejecimiento de los aislamientos celulósicos. Para ello, en los viales se dejó un colchón de aire, de manera que existiera contacto entre el aire y aceite, como ocurre en los transformadores con respiración libre.

Adicionalmente, con el fin de comparar el proceso de envejecimiento en presencia de oxígeno con el que se produciría en ausencia del mismo, se llevó a cabo una tanda de ensayos en los que la cabeza de los viales se relleno con argón. Los resultados de este ensayo se muestran en el Apéndice A.3.

3.3 Preparación de las muestras

Como se ha indicado anteriormente, uno de los efectos a estudiar es la influencia de la humedad en los procesos de envejecimiento del papel Kraft y en la tasa de generación de

compuestos furánicos ante distintas condiciones de envejecimiento. Por ello se prepararon muestras con el objetivo de obtener tres grados de humedad diferentes.

Para conseguir dichas humedades, se secaron los papeles, que inicialmente estaban expuestos al ambiente, presentando una humedad inicial de 7.2 % en peso. El secado se realizó en una estufa a temperatura de 70 °C y bajo atmósfera de vacío < 10 mbar. Los tiempos de secado necesarios para obtener los tres grados de humedad requeridos se muestran en la Tabla 3.4. Estos tiempos se determinaron mediante un ensayo preliminar sobre distintas muestras de papel sometidas a varios tiempos de secado en el horno y cuyas humedades se determinaron mediante el método Karl Fischer [127].

Tabla 3.4 Tiempos de secado aplicados para la preparación de las muestras de papel con distintas humedades.

<i>Tiempo de secado (h)</i>	<i>Concentración humedad (% en peso)</i>
0	7,2
1.75	2.7
3.5	1.7
8	1

Para evitar una posible contaminación de las muestras durante el proceso de manipulación, el secado de las mismas se realizó con las muestras de papel introducidas en los viales. Una vez concluido el proceso de secado del papel, se sacaban los viales de la estufa y se rellenaban con 100 ml de aceite a temperatura ambiente, dejando el colchón de aire resultante, y se cerraban herméticamente los viales mediante los septum de silicona. La Figura 3.4, muestra uno de los objetos de ensayo preparado para comenzar el experimento de envejecimiento acelerado.



Figura 3.4 Objeto de ensayo compuesto por papel Kraft, aceite mineral y cobre.

Todas las muestras correspondientes a cada humedad y ensayo se prepararon simultáneamente para que las humedades iniciales de los viales fueran iguales. Después de preparar cada tanda de viales para los ensayos de envejecimiento, se llevaba a cabo una determinación del contenido de humedad y del grado de polimerización en el papel y el contenido de humedad y de derivados furánicos en el aceite. Estos resultados se consideraron como los iniciales para cada ensayo.

Se debe indicar que a pesar de que el procedimiento de preparación seguido en todos los casos fue el mismo, en ocasiones se encontraron pequeñas variaciones en las humedades conseguidas en el papel de en torno al 10 %.

Para algunos de los ensayos se prepararon muestras con un cuarto grado de humedad, como se irá explicando a lo largo del capítulo.

3.4 Ensayos de envejecimiento acelerado

3.4.1 Realización de los ensayos.

Como se ha indicado anteriormente, el objetivo de los ensayos de envejecimiento acelerado fue analizar el envejecimiento del papel Kraft en función de tres variables: El contenido de humedad de la muestra, la temperatura y el tiempo de ensayo. Para evaluar la dependencia del tiempo de ensayo en el envejecimiento, se introducían en el horno

varias muestras preparadas con cada uno de los grados de humedad considerados, y a lo largo del ensayo se iban extrayendo muestras con una cierta periodicidad sobre las que se realizaban análisis químicos. En la Figura 3.5, se muestra la disposición de las muestras en el horno durante uno de los ensayos de envejecimiento acelerado.



Figura 3.5 Viales en el horno durante los ensayos de envejecimiento acelerado.

Las temperaturas de envejecimiento analizadas durante el estudio fueron 110, 120, 130 y 140 °C. Los ensayos correspondientes a las dos primeras temperaturas tuvieron una duración de 12 semanas mientras que los ensayos realizados a 130 y 140 °C tuvieron una duración de 6 semanas. Cada 7 días se extraían dos viales para analizar el envejecimiento del papel y los marcadores en el aceite. El motivo de extraer dos viales fue poder comprobar los resultados obtenidos en los ensayos a los distintos tiempos de envejecimiento.

Las condiciones experimentales aplicadas se resumen en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Condiciones de ensayo incluidas en el estudio.

<i>Variable</i>	<i>Casos considerados</i>
Temperatura (°C)	110, 120, 130, 140
Humedad del papel (%)	1%, 1.7%, 2.7%
Tiempos de ensayo (h)	0, 168, 336, 504, 672, 840, 1008, 1176, 1344, 1512, 1680, 1848, 2016.

Además de los análisis indicados en la Tabla 3.5 en el caso de las temperaturas de análisis 110, 120 y 140 °C se incluyó una cuarta humedad de estudio que fue diferente en cada caso. Teniendo en cuenta las condiciones experimentales consideradas y el hecho de que cada muestra se ensaya por duplicado, el número de viales utilizados fue superior a 700.

3.4.2 Etiquetado de los viales

Dado el gran número de muestras incluido en el estudio, resultó importante disponer de un etiquetado claro que permitiera identificarlas de manera inequívoca. La denominación de las variables en el etiquetado adoptado se muestra en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6 Códigos para el etiquetado de las muestras.

<i>Variable</i>	<i>Denominación</i>
Temperatura de ensayo	T1, T2, T3, T4
Humedad del papel	H1, H2, H3, H4
Lote	E1, E2
Semana extracción	Semana 0 – 12

Como se ha explicado anteriormente la información del lote se incluye porque se prepararon dos muestras para cada condición de ensayo, lo que permitió la repetición de las medidas sobre objetos de ensayo independientes.

Además las muestras se identifican según la semana en la que se extraen de la estufa en la que se hace el ensayo. Dependiendo de la temperatura de ensayo el proceso de envejecimiento duró 6 o 12 semanas. En todos los ensayos las muestras se extrajeron del horno cada 7 días (168 horas).

Como ejemplo del sistema de etiquetado la muestra etiquetada como T1H11-1 es una muestra que será envejecida a una temperatura T1 (130 °C) con una humedad inicial del papel del 1 % y que corresponde al lote 1 de muestras y que se saca después de 1 semana de envejecimiento. En la Figura 3.6, se muestran algunas muestras etiquetadas para incluir en el ensayo de envejecimiento acelerado.



Figura 3.6 Viales de vidrio con las muestras de papel-aceite sometidas a ensayos de envejecimiento.

3.5 Variables a medir

Como se ha explicado anteriormente, a lo largo de los ensayos se sacaban seis u ocho muestras de la estufa: dos muestras por cada grado de humedad. Estas muestras se trasladaban cerradas a los laboratorios de CEIS donde eran analizadas determinando todos los marcadores recogidos en las tablas 3.7 y 3.8

Tabla 3.7 Determinaciones sobre el aceite

Ensayos sobre el aceite	
Físico-químicos	Agua, Acidez
Compuestos furánicos	2FAL, 5HMF, 2ACF, 5MEF, 2FOL
Gases disueltos	H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO, CO ₂
Otros	Fenol

Tabla 3.8 Determinaciones sobre el papel.

Ensayos sobre el papel	
Físico-químicos	Agua
Otros	Grado de polimerización (DP)

Se debe señalar que en algunos de los ensayos se prescindió de la medida de algunos de los marcadores en el aceite con el fin de abaratar los costes del estudio y de reducir el tiempo de experimentación.

3.6 Procedimientos de medida

Todos los análisis salvo la medida de la humedad del papel, que se realizó en los laboratorios de la UC3M, se realizaron en las instalaciones de CEIS de acuerdo a la normativa vigente. Las normas empleadas para realizar cada una de las medidas fueron las siguientes:

- Medida del grado de polimerización del papel [128]: IEC 60450-2004- “Measurement of the average viscometric degree of polymerization of new and aged cellulosic electrically insulating materials”.
- Medida de la humedad del papel y del aceite [129]: IEC 60814-1997. “Insulating liquids - Oil-impregnated paper and pressboard - Determination of water by automatic coulometric Karl Fischer titration”.
- Medida de la acidez del aceite [130]: IEC 62021-1, “Insulating liquids - Determination of acidity - Part 1: Automatic potentiometric titration”.
- Medida del contenido en compuestos furánicos del aceite [131]: IEC 61198-1993 “Aceites minerales aislantes. Métodos para la determinación de 2-furfural y compuestos relacionados.”
- Medida del contenido en gases disueltos en el aceite [132]: IEC 60567-1992 Guía para la toma de muestras de gases y de aceite en equipos eléctricos rellenos de aceite y para el análisis de los gases libres y disueltos.

|Capítulo 4

Modelo de envejecimiento acelerado

4.1 Introducción

Los aislamientos sólidos de los transformadores de potencia envejecen bajo la acción del calor y de otra serie de factores tales como la humedad, el oxígeno, la acidez, etc. El envejecimiento de los papeles aislantes se traduce en la rotura de las cadenas de glucosa que componen el papel. La variable que mide la longitud media de las cadenas de glucosa de un aislamiento sólido es el grado de polimerización. Un papel nuevo suele tener un DP próximo a 1200 (i.e. las cadenas de glucosa que componen el papel tienen una longitud media de 1200 monómeros), mientras que un papel que se aproxima al fin de su vida útil suele tener un DP del orden de 200. Desde el punto de vista físico, el acortamiento de las cadenas de glucosa del papel se traduce en una disminución de su resistencia a la tracción.

Un transformador que opera con un aislamiento envejecido, es más susceptible de sufrir cortocircuitos, ya que el papel que recubre sus conductores puede romperse fácilmente produciéndose en tal caso contacto entre espiras o discos del transformador.

Como se ha descrito anteriormente, el modelo propuesto por Emsley en 1997 [133], permite estimar el grado de polimerización del papel en función de la temperatura y el tiempo de envejecimiento. Aunque dicho modelo es bastante simplificado y hace algunas asunciones que no son del todo ciertas, ha sido uno de los modelos más ampliamente aceptado por la comunidad científica.

Desde la publicación del modelo de Emsley, ha habido algunos autores que han realizado estudios experimentales, encontrando sus parámetros para distintas condiciones de envejecimiento del papel. Los estudios más relevantes son los de Lelekakis y Lundgard, que analizaron la influencia de la humedad del papel y del contenido en oxígeno en el proceso de envejecimiento [77]–[79], [86]–[89], [134]–[136]

A pesar de que es sabido que la presencia de cobre cataliza los procesos de envejecimiento del papel y del aceite de un transformador, ninguno de los estudios cinéticos sobre envejecimiento de aislamientos sólidos de transformadores publicados hasta la fecha, considera la presencia de este material en los viales de ensayo. En el presente capítulo se ha ajustado el modelo de envejecimiento propuesto por Emsley, obtenido los parámetros que permiten analizar el envejecimiento del papel Kraft a distintas temperaturas y humedades del papel, pero considerando la influencia del cobre en el proceso de envejecimiento. Esto hace que posiblemente los resultados obtenidos sean más representativos de lo que ocurre en un transformador real.

4.2 Condiciones experimentales aplicadas

Tal y como se describió en el Capítulo 3, a lo largo de la fase experimental de la tesis, se analizó el proceso de envejecimiento de muestras de papel sometidas a cuatro temperaturas diferentes. Por otra parte, las muestras de papel introducidas en los viales habían sido sometidas a distintos procesos de secado, con el objetivo de conseguir muestras de papel Kraft que contuvieran grados de humedad diferentes, y poder así analizar la influencia de esta variable sobre el proceso de envejecimiento del papel.

A pesar de que el proceso de preparación de las muestras fue cuidadoso y se procedió siempre de acuerdo a protocolos establecidos, se encontraron algunas diferencias entre las humedades resultantes. Además, algunas de las variables de interés, como la humedad del papel, o el contenido en oxígeno, sufrieron una cierta variación a lo largo de los ensayos, probablemente ligada a las propias reacciones de envejecimiento, que es importante analizar antes de acometer el desarrollo del modelo.

4.2.1 Evolución de la humedad del papel en los viales de ensayo

En las figuras 4.1 a 4.4, se muestra la evolución de la humedad del papel a lo largo de los ensayos de envejecimiento acelerado realizados a temperaturas 110, 120, 130 y 140 °C. Si bien, en la mayor parte de los casos, las variaciones no son muy grandes, en algunos casos sí resultan significativas.

Para la obtención de los parámetros del modelo de envejecimiento, y con el fin de simplificar el análisis de los resultados de los ensayos, se ha decidido operar en base a humedades promedio. En las tablas 4.1 a 4.4, se muestra el promedio de las humedades en el papel medidas a lo largo de cada uno de los ensayos. Este es el valor de humedad que se considerará para los análisis realizados en la tesis.

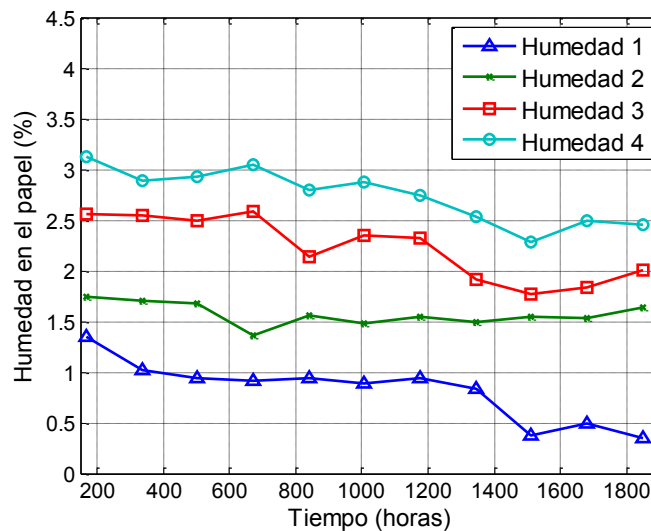


Figura 4.1 Humedades medidas en el papel a lo largo del ensayo de envejecimiento a 110 °C.

Tabla 4.1 Valor promedio de las humedades en el papel obtenidas a lo largo del ensayo a 110 °C

Denominación	Humedad promedio (%)
Humedad 1	0.82
Humedad 2	1.57
Humedad 3	2.23
Humedad 4	2.74

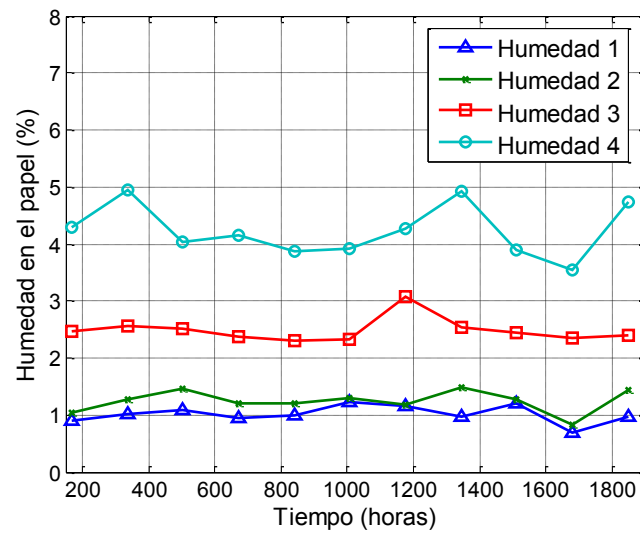


Figura 4.2 Humedades medidas en el papel a lo largo del ensayo de envejecimiento a 120 °C

Tabla 4.2 Valor promedio de las humedades en el papel obtenidas a lo largo del ensayo a 120 °C

Denominación	Humedad promedio (%)
Humedad 1	1.01
Humedad 2	1.24
Humedad 3	2.49
Humedad 4	4.23

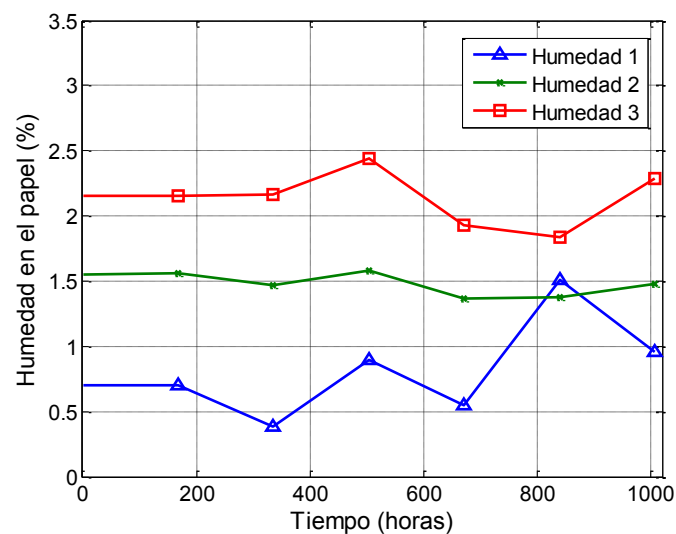


Figura 4.3 Humedades medidas en el papel a lo largo del ensayo de envejecimiento a 130 °C

Tabla 4.3 Valor promedio de las humedades en el papel obtenidas a lo largo del ensayo a 130 °C

Denominación	Humedad promedio (%)
Humedad 1	0.81
Humedad 2	1.48
Humedad 3	2.14

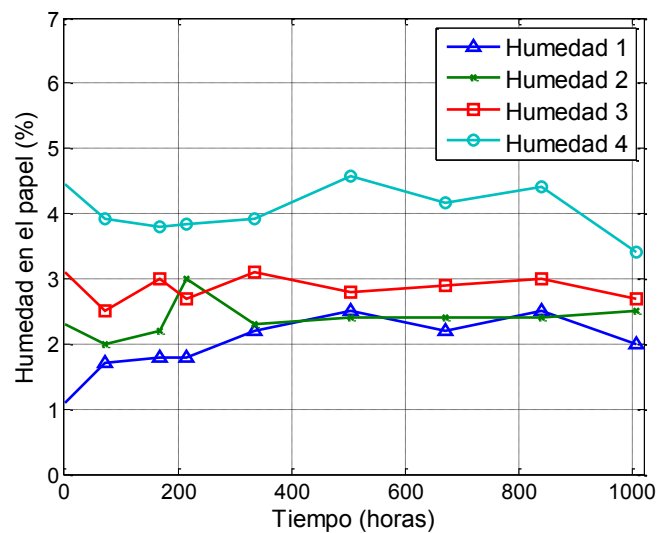


Figura 4.4 Humedades medidas en el papel a lo largo del ensayo de envejecimiento a 140 °C

Tabla 4.4 Valor promedio de las humedades en el papel obtenidas a lo largo del ensayo a 140 °C.

Denominación	Humedad promedio (%)
Humedad 1	2.00
Humedad 2	2.40
Humedad 3	2.90
Humedad 4	4.05

4.2.2 Agrupación de los datos de acuerdo a sus humedades promedio.

La Tabla 4.5, resume las humedades promedio obtenidas en cada uno de los ensayos de envejecimiento realizados. Como se puede observar, hay ensayos en los que las humedades promedio encontradas tuvieron valores similares. De este modo, se pueden encontrar grupos de ensayos, realizados a temperaturas diferentes, pero con contenidos de humedad similares.

Resulta interesante, realizar una agrupación de los ensayos de acuerdo a sus contenidos en humedad promedio. Se han establecido 5 categorías de humedad: 0.8 % - 1 %, 1.2 % – 1.5 %, 2.2 % – 2.5 %, 2.7 % – 3 % y 4 % – 4.5 %. Los ensayos pertenecientes a cada uno de estos grupos se recogen en la Tabla 4.6. En la medida de lo posible, en lo sucesivo se trabajará considerando esta agrupación de ensayos en base a sus rangos de humedad.

Tabla 4.5 Valores medios de la humedad en el papel en los distintos ensayos.

Denominación	Humedad promedio (%)			
	110 °C	120 °C	130 °C	140 °C
Humedad 1	0.82	1.01	0.81	2.00
Humedad 2	1.57	1.24	1.48	2.40
Humedad 3	2.23	2.49	2.14	2.90
Humedad 4	2.74	4.23		4.05

Tabla 4.6 Grupos de ensayos con humedades similares.

Rango de humedad	Muestras incluidas en el rango			
0.8 – 1 %	H1 110 °C	H1 120 °C	H1 130 °C	
1.2 – 1.5 %	H2 110 °C	H2 120 °C	H2 130 °C	H1 140 °C
2.2 – 2.5 %	H3 110 °C	H3 120 °C	H3 130 °C	H2 140 °C
2.7 – 3 %	H4 110 °C	H3 140 °C		
4- 4.5 %	H4 120 °C	H4 140 °C		

4.2.3 Gases y otros marcadores en el aceite

A pesar de que el análisis de la relación entre el envejecimiento y los gases disueltos no era objeto de la tesis, se llevaron a cabo dichas determinaciones con el fin de poder abordar ese estudio en el futuro. En el Apéndice B.2 se muestra la evolución de los gases en el ensayo de envejecimiento realizado a 130 °C.

4.3 Evolución del DP a lo largo de los ensayos

En las figuras 4.5 a 4.8, se muestra la evolución del DP para los ensayos realizados a temperaturas 110, 120, 130 y 140 °C, incluyéndose los valores de los ensayos realizados a distintas humedades.

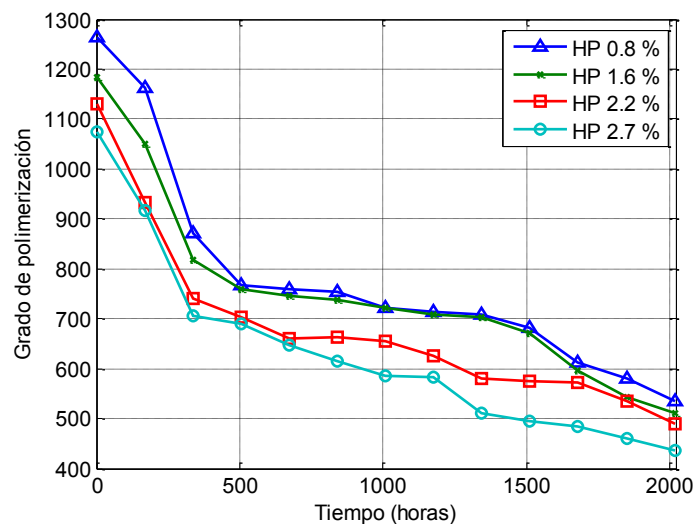


Figura 4.5 Evolución del grado de polimerización a lo largo del ensayo de envejecimiento a 110 °C

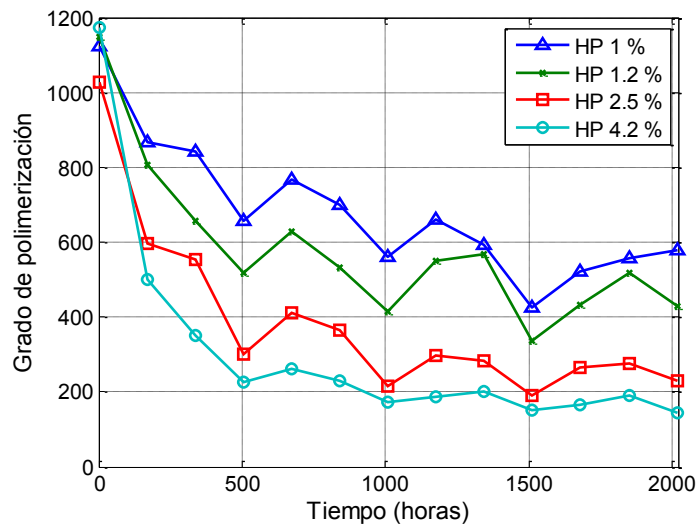


Figura 4.6 Evolución del grado de polimerización a lo largo del ensayo de envejecimiento a 120 °C

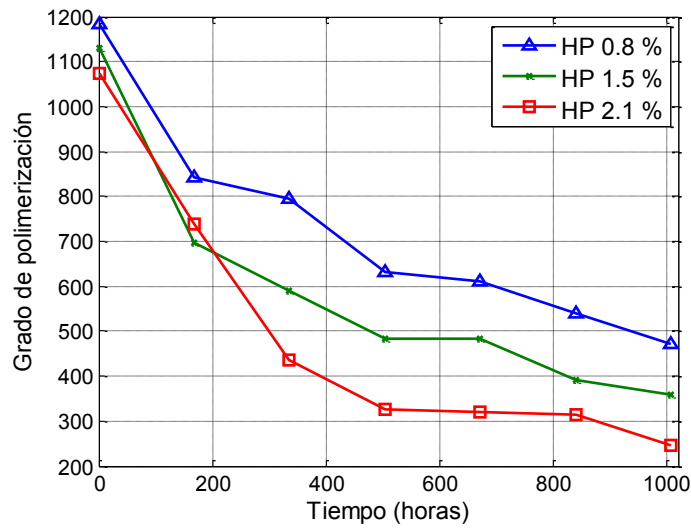


Figura 4.7 Evolución del grado de polimerización a lo largo del ensayo de envejecimiento a 130 °C

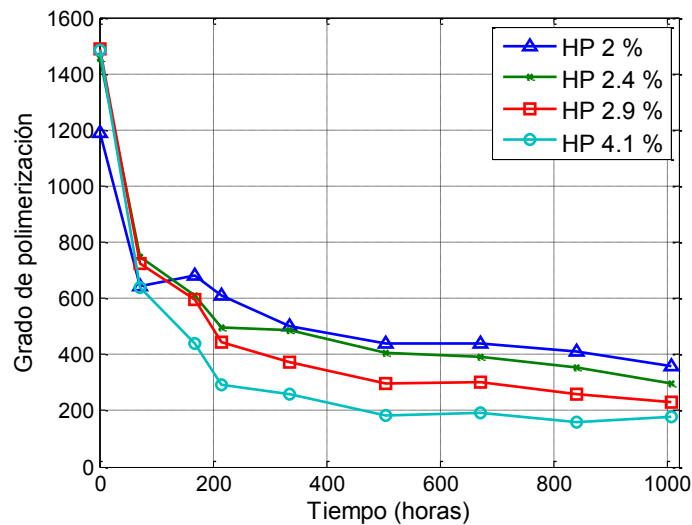


Figura 4.8 Evolución del grado de polimerización a lo largo del ensayo de envejecimiento a 140 °C

La mayor parte de los valores de DP medidos, muestran una tendencia adecuada y consistente con el proceso de envejecimiento esperado en un material aislante. Sin embargo, algunos pocos puntos muestran subidas y bajadas del DP que no deberían estar presentes, ya que una vez que se ha producido la rotura de las cadenas de glucosa, no es posible que estas se vuelvan a recomponer.

Estas inconsistencias se deben principalmente al hecho de que las estufas empleadas para llevar a cabo el proceso de envejecimiento presentan ciertos gradientes de temperatura en su interior, que hicieron que en las zonas más cercanas a las resistencias de caldeo aparecieran, en ciertos periodos de tiempo, temperaturas mucho más elevadas que las fijadas en el regulador de temperatura. Por el contrario, en las bandejas intermedias de la estufa, la temperatura resultaba más constante y más similar a la de consigna. En la Figura 4.9, se muestra el análisis termográfico del horno empleado. Como se puede ver las diferencias de temperatura entre el suelo del horno y el resto del habitáculo son elevadas.

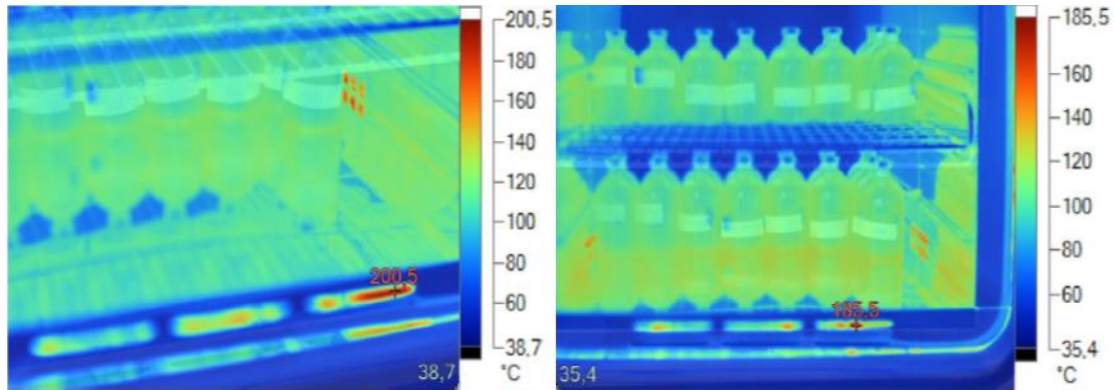


Figura 4.9 Análisis termográfico de la estufa empleada en los ensayos de envejecimiento.

El hecho de que los picos se observen principalmente en los resultados del ensayo de envejecimiento a 120 °C se explica por la secuencia de realización de los ensayos. El primer ensayo realizado fue el de temperatura 130 °C, a continuación, se realizó el ensayo a 120 °C, y finalmente los ensayos a 110 y 140 °C.

En el ensayo de 130 °C no se observaron bajadas anormales del DP, debido a que al ser un ensayo de 6 semanas de duración el número de viales en el horno era menor y fue posible colocar los todos ellos en las bandejas centrales.

En el ensayo de 120 °C, los viales se distribuyeron ocupando toda la estufa y los viales correspondientes a las semanas 3, 6 y 9 de ensayo se colocaron directamente sobre su suelo. En estas semanas es precisamente donde se observan los valores de DP anormalmente bajos. A la vista de este hecho, se replanteó la colocación de viales, y en posteriores ensayos se trató de no ocupar la zona inferior de la estufa, o de hacerlo con los viales de respaldo.

Los resultados anómalos del ensayo de 120 °C se desecharon para todos los análisis que se describirán posteriormente adoptando las curvas de envejecimiento mostradas en la Figura 4.10.

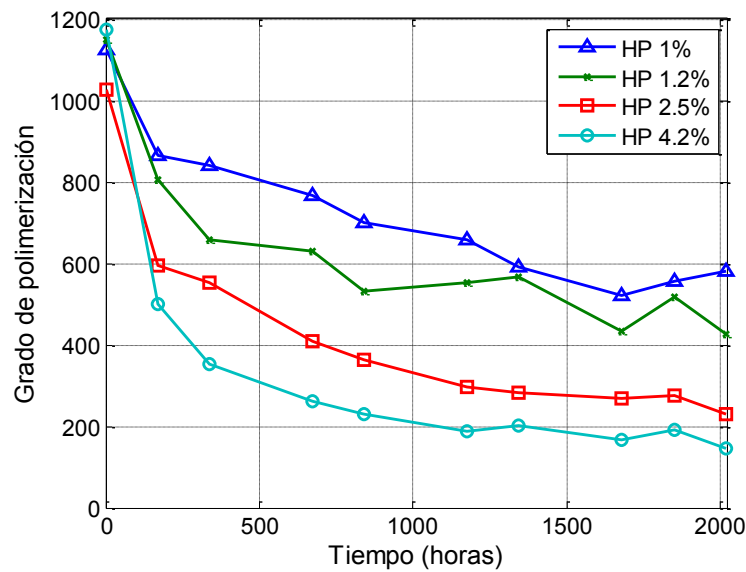


Figura 4.10 Evolución del grado de polimerización a lo largo del ensayo de envejecimiento realizado a 120 °C corregido, eliminando los puntos medidos en las semanas 3, 6 y 9.

4.4 Ajuste de los datos experimentales a ecuación de orden cero

4.4.1 Descripción del modelo adoptado

Los datos correspondientes a los ensayos de envejecimiento del papel se han ajustado a una ley de orden 0, de acuerdo al modelo propuesto por Emsley y Zhou [6], [137], según el cual el envejecimiento de los aislantes celulósicos puede ser representado mediante la ley de Ekenstam[138].

$$\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_0} = kt \quad (4.1)$$

Donde:

DP_t es el DP del papel en el instante de tiempo t

DP_0 el DP del papel al inicio del ensayo

k es la tasa de reacción del proceso de envejecimiento.

Por su parte, k viene descrita por la ley de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (4.2)$$

Donde:

A es el factor pre-exponencial o “factor de frecuencia”, que expresa la frecuencia de colisión de especies químicas

Ea es la energía de activación expresada en J/mol

R es la constante de los gases que tiene un valor de 8.314 J/mol·K

T es la temperatura de envejecimiento expresada en K

Al adoptar este modelo, se está asumiendo que la tasa de envejecimiento es constante para cada condición de temperatura y humedad de ensayo. Esto no es del todo cierto, ya que como se puede apreciar en las figuras 4.5 a 4.8, en todas las curvas de envejecimiento aparecen dos zonas de pendientes distintas.

Posteriormente, Emsley propuso la representación del proceso de envejecimiento mediante una ecuación de primer orden, de manera que:

$$\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_0} = \frac{k_{10}}{k_2} (1 - e^{(-k_2 t)}) \quad (4.3)$$

Donde k10 y k2 son constantes que se deben ajustar experimentalmente y que según Emsley [6] también responden a la ley de Arrhenius.

Debido a que la mayor parte de los autores han adoptado la ecuación 4.1, y con el fin de poder comparar los resultados obtenidos en la tesis con las de otros autores, se ha usado esta ecuación como modelo inicial, al que se ajustarán los datos experimentales obtenidos.

4.4.2 Obtención de la tasa de envejecimiento para cada temperatura y concentración de humedad.

Se ha realizado un ajuste de los datos experimentales obtenidos a la ecuación 4.1. Para ello se ha usado la herramienta de Matlab 'cftool', que permite realizar ajustes a distintos tipos de funciones.

En nuestro caso, se realizó un ajuste a un polinomio de orden 1 con ordenada en el origen. Los datos de entrada al modelo, fueron el tiempo y la variable $\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_0}$ calculada para cada tiempo de medición.

En las figuras 4.11 a 4.14 se representa $\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_0}$ frente al tiempo para cada temperatura y humedad de ensayo.

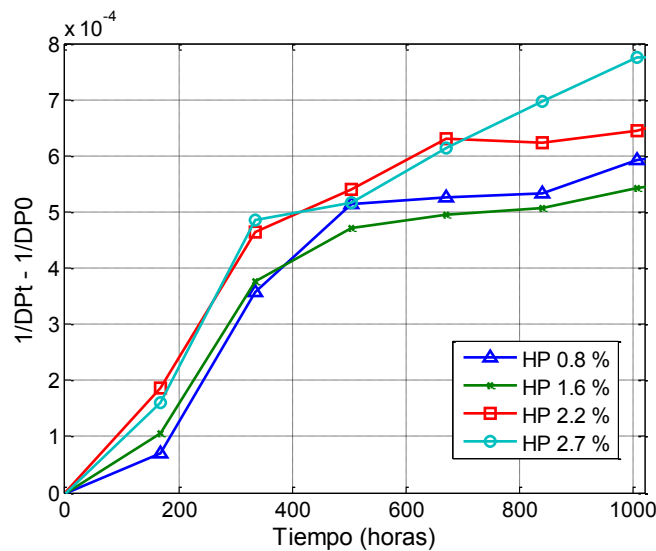


Figura 4.11 $1/DP_t - 1/DP_0$ obtenidos en los ensayos de envejecimiento a temperatura 110°C.

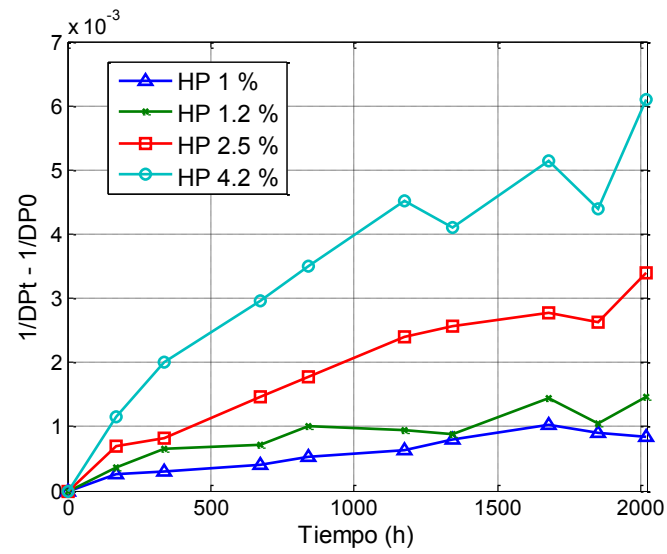


Figura 4.12 $1/DP_t - 1/DP_0$ obtenidos en los ensayos de envejecimiento a temperatura 120°C.

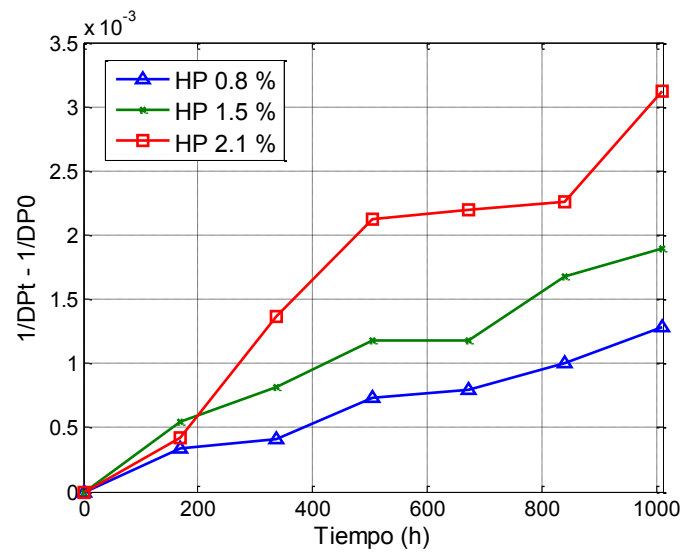


Figura 4.13 $1/DP_t - 1/DP_0$ obtenidos en los ensayos de envejecimiento a temperatura 130°C.

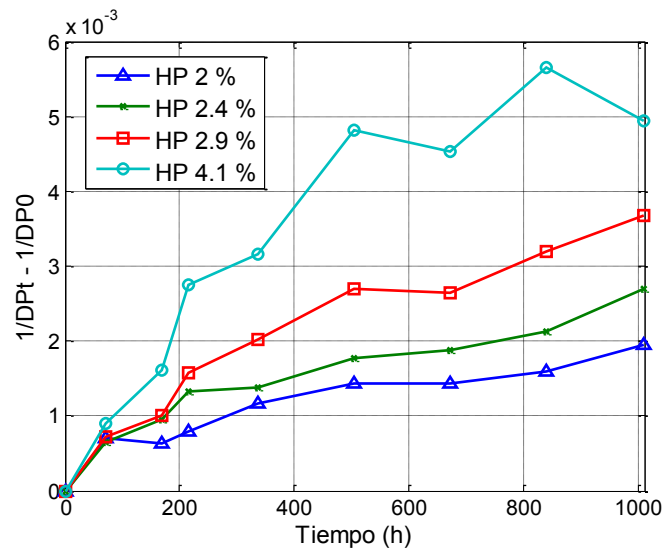


Figura 4.14 $1/DP_t - 1/DP_0$ obtenidos en los ensayos de envejecimiento a temperatura 140°C .

Se han ajustado las curvas mostradas en las figuras 4.11 a 4.14, a una recta con paso por el origen, obteniendo los valores de k recogidos en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7 Parámetros obtenidos al ajustar los datos experimentales a la ecuación 4.1.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Humedad (%)	k	R^2
110	0.8 – 1 %	$5.28 \cdot 10^{-7}$	0.85
	1.2 – 1.5 %	$5.23 \cdot 10^{-7}$	0.87
	2.2 – 2.5 %	$5.94 \cdot 10^{-7}$	0.79
	2.7 – 3 %	$7.15 \cdot 10^{-7}$	0.93
120	0.8 – 1 %	$5.26 \cdot 10^{-7}$	0.85
	1.2 – 1.5 %	$7.60 \cdot 10^{-7}$	0.69
	2.2 – 2.5 %	$1.72 \cdot 10^{-6}$	0.91
	4- 4.5 %	$3.09 \cdot 10^{-6}$	0.83
130	0.8 – 1 %	$1.26 \cdot 10^{-6}$	0.97
	1.2 – 1.5 %	$1.97 \cdot 10^{-6}$	0.95
	2.2 – 2.5 %	$3.16 \cdot 10^{-6}$	0.92
140	2	$2.18 \cdot 10^{-6}$	0.69
	2.2 – 2.5 %	$2.90 \cdot 10^{-6}$	0.76
	2.7 – 3 %	$4.11 \cdot 10^{-6}$	0.85
	4- 4.5 %	$6.57 \cdot 10^{-6}$	0.74

Tal y como se puede apreciar en la tabla anterior, muchos de los ajustes de las curvas experimentales tienen un coeficiente de regresión bajo. Esto se debe a que considerar un k constante es una aproximación no del todo correcta.

En la Figura 4.15 y Figura 4.16, se muestran los puntos experimentales obtenidos a temperaturas 110 y 140 °C y las curvas de ajuste del modelo de orden 0 (ecuación 4.1). Como se puede ver las curvas de ajuste no se ajustan bien a los datos experimentales, ya que la tasa de envejecimiento obtenida experimentalmente no es constante, sino que presenta tres zonas bien diferenciadas.

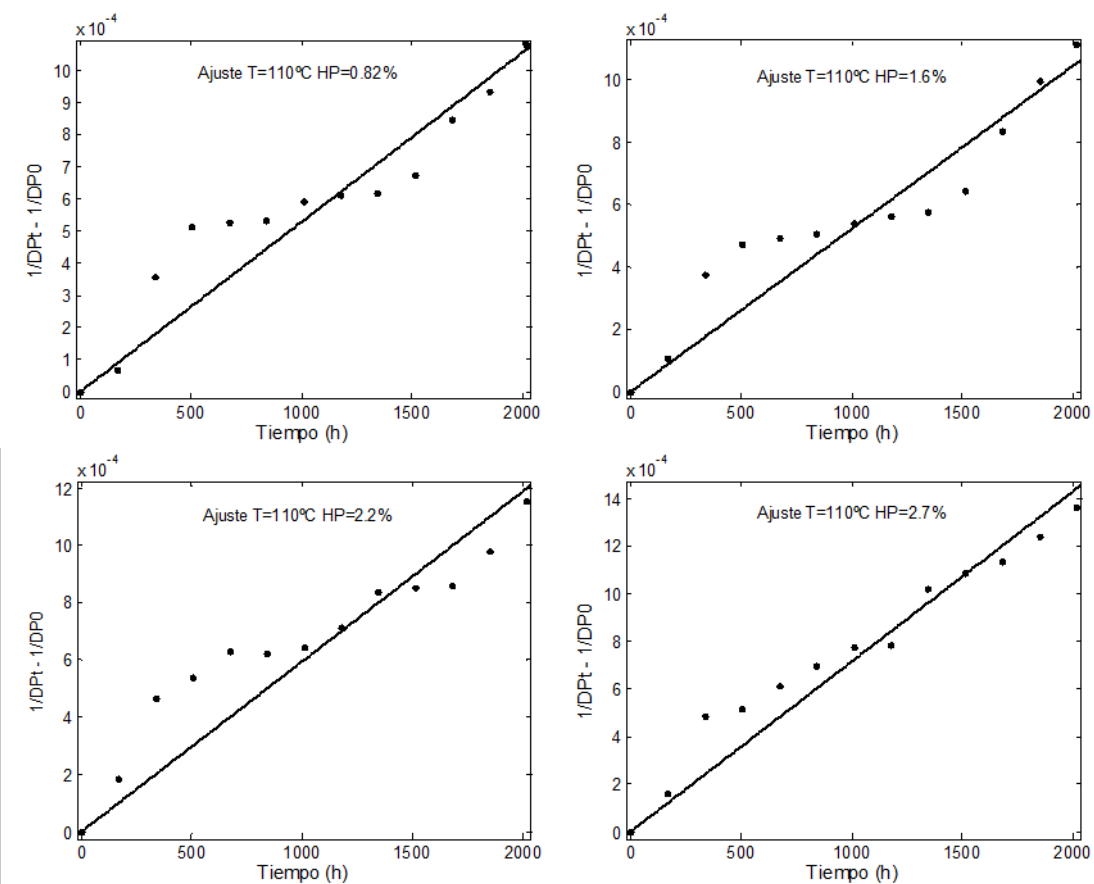


Figura 4.15 Ajustes del parámetro k para una temperatura de 110 °C y distintas humedades del papel

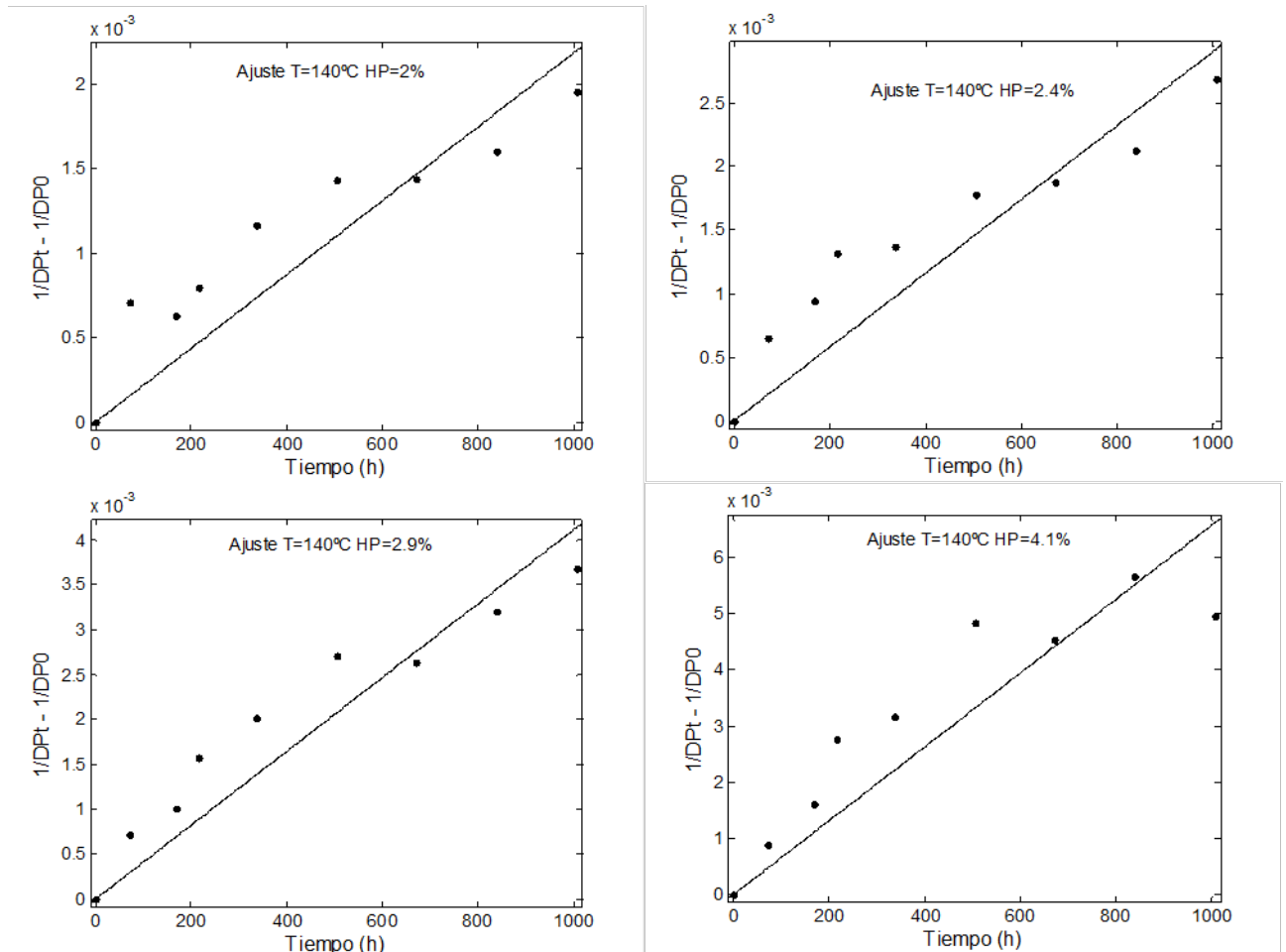


Figura 4.16 Ajustes del parámetro k para una temperatura de 140 oC y distintas humedades del papel.

En la Figura 4.17 se muestra el ajuste de los datos obtenidos a 130 °C. A pesar de que esta es la temperatura de ensayo para la que se obtuvieron coeficientes de regresión mayores (Tabla 4.7) se puede comprobar que los ajustes tampoco fueron del todo buenos, especialmente a las humedades más elevadas.

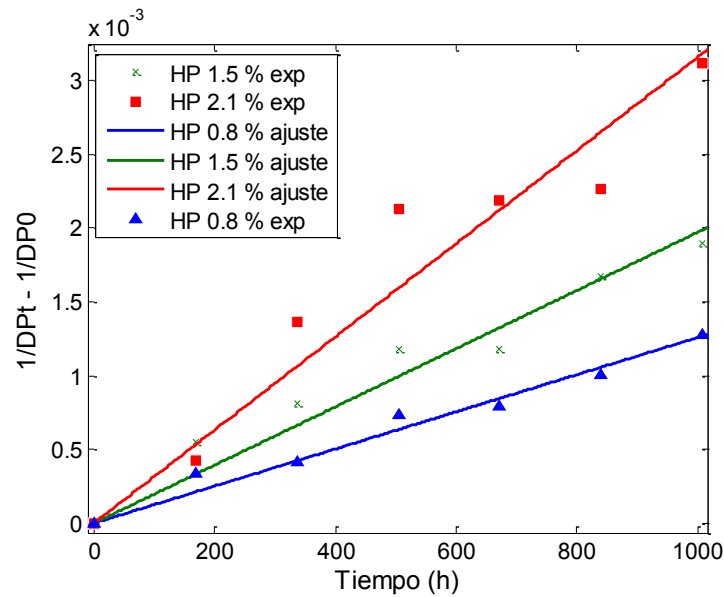


Figura 4.17 Ajustes del parámetro k para una temperatura de 130 °C y distintas humedades del papel.

Otros autores como Lundgard y Lelekakis, obtuvieron los parámetros de sus modelos de envejecimiento ajustando la ecuación 4.1 a los puntos experimentales obtenidos durante la primera parte de sus ensayos de envejecimiento, de manera que los datos se adaptaban más adecuadamente a la curva de regresión, como se muestra en la Figura 4.18. Estos mismos autores emplean, posteriormente, las tasas de reacción obtenidas mediante dicho procedimiento para la estimación de la expectativa de vida del aislamiento, donde se incluye, no sólo la primera parte del proceso de envejecimiento, sino la totalidad del mismo. De este modo, calculan el tiempo que transcurriría desde que el papel es nuevo ($DP=1200$) hasta que este alcanza el final de su vida ($DP=200$) cuando este es sometido a unas ciertas condiciones de operación. Este procedimiento no es del todo correcto, ya que se asume que durante todo el proceso de degradación del aislamiento la tasa de reacción del envejecimiento es igual a la inicial.

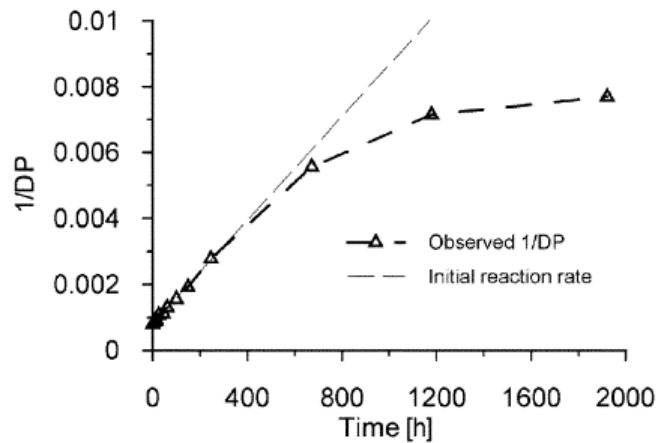


Figura 4.18 Envejecimiento en función del tiempo y curva de envejecimiento obtenida por Lundgard.
Tomada de [135]

4.4.3 Cálculo de la energía de activación y el factor pre-exponencial

A partir de los valores de k obtenidos mediante el ajuste (Tabla 4.7), se pueden obtener los valores de los parámetros A y E_a de la ecuación 4.2. Como se describió anteriormente, E_a es la energía de activación de las reacciones químicas involucradas en el envejecimiento del papel, que es dependiente del tipo de material empleado. A , por su parte, depende de otros factores, como pueden ser el contenido en humedad o la presencia de gases tales como el oxígeno y el hidrógeno [71], [133]–[135]. La ecuación 4.2, que relaciona k , E_a y A , se puede expresar en forma lineal para facilitar su manejo. De este modo, los parámetros E_a y A se podrían obtener mediante el ajuste de los datos de k obtenidos para distintas temperaturas y humedades similares a la ecuación 4.4.

$$\ln(k) = \frac{-E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A) \quad (4.4)$$

Obtención de E_a y A mediante ajuste de parámetros

En primer lugar, se obtuvieron los valores de los parámetros de la ecuación 4.4 considerando los datos experimentales obtenidos a distintas temperaturas y para grados de humedad similares. Las agrupaciones de datos consideradas fueron las mostradas en la Tabla 4.8. Se debe señalar que en el análisis solo se incluyeron las agrupaciones que contaban con más de dos ensayos realizados a distintas temperaturas y humedades similares.

En la Tabla 4.8 se muestran los valores de A y Ea obtenidos mediante ajuste de parámetros. Como se puede observar, los valores de la energía de activación obtenidos son relativamente bajos. Se debe considerar que Emsley propuso un valor de la energía de activación de 111 kJ/mol para el papel Kraft. Es posible que los bajos valores de Ea obtenidos se deban al hecho de que en los ensayos realizados en la tesis se introdujo cobre en los viales.

Tabla 4.8 Valores de Ea y A obtenidos mediante ajuste de parámetros y considerando un modelo de orden 0

Rango humedad (%)	Temperatura (°C)	Humedad promedio (%)	k	Ea (KJ/mol)	A (h ⁻¹)	R ²
0.8-1	110	0.82	5.28E-07	55.32	15.99	0.73
	120	1.01	5.26E-07			
	130	0.81	1.26E-06			
1.2-1.5	110	1.57	5.23E-07	68.99	1319.49	0.92
	120	1.24	7.60E-07			
	130	1.48	1.97E-06			
	140	2	2.18E-06			
2.2-2.5	110	2.23	5.94E-07	71.28	4040.00	0.83
	120	2.49	1.72E-06			
	130	2.14	3.16E-06			
	140	2.40	2.90E-06			

Cálculo de A considerando Ea=111 kJ/mol

Como se ha comentado anteriormente, Emsley determinó que la energía de activación de las reacciones de envejecimiento de la celulosa tiene un valor de 111 KJ/mol [6]. Este valor fue posteriormente aceptado por otros autores, que lo usaron para desarrollar nuevos modelos a partir de los valores experimentales obtenidos en sus estudios [79], [134]. En esta tesis se

obtuvieron los valores del parámetro A para las distintas humedades y temperaturas del estudio considerando $E_a = 111 \text{ KJ/mol}$ y los valores de k mostrados en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9 Determinación de los valores de A considerando $E_a=111 \text{ kJ/mol}$

Rango humedades (%)	Temperatura (°C)	Humedad promedio (%)	1/T(K)	K	Ln (k)	A (h ⁻¹)
0.8-1	110	0.82	0.00261097	5.28E-07	-1.45E+01	7.27E+08
	120	1.01	0.00254453	5.26E-07	-1.45E+01	2.98E+08
	130	0.81	0.00248139	1.26E-06	-1.36E+01	3.08E+08
1.2-1.5	110	1.57	0.00261097	5.23E-07	-1.45E+01	7.20E+08
	120	1.24	0.00254453	7.60E-07	-1.41E+01	4.31E+08
	130	1.48	0.00248139	1.97E-06	-1.31E+01	4.81E+08
	140	2	0.00242131	2.18E-06	-1.30E+01	2.39E+08
2.2-2.5	110	2.23	0.00261097	5.94E-07	-1.43E+01	8.18E+08
	120	2.49	0.00254453	1.72E-06	-1.33E+01	9.76E+08
	130	2.14	0.00248139	3.16E-06	-1.27E+01	7.72E+08
	140	2.4	0.00242131	2.90E-06	-1.28E+01	3.18E+08
2.7-3	110	2.74	0.00261097	7.15E-07	-1.42E+01	9.85E+08
	140	2.9	0.00242131	4.11E-06	-1.24E+01	4.50E+08
4-4.5	120	4.23	0.00254453	3.09E-06	-1.27E+01	1.75E+09
	140	4.05	0.00242131	6.57E-06	-1.19E+01	7.19E+08

Para encontrar la dependencia de A con la humedad se han representado todos los valores de A obtenidos a las distintas humedades y temperaturas frente a la humedad promedio del ensayo, ver Figura 4.19. Como se puede observar, no resulta posible ajustar la nube de puntos obtenida a ninguna función, ya que los datos tienen una dispersión importante.

Un análisis más detallado muestra que hay cuatro puntos que tienen una tendencia muy diferente a los demás y que corresponden al ensayo de envejecimiento realizado a 140 °C. Es probable que esto se deba al hecho de que los ensayos realizados a 140 °C tenían un contenido

menor en oxígeno, que es un factor de influencia determinante a la hora de determinar la tasa de envejecimiento [86], [134].

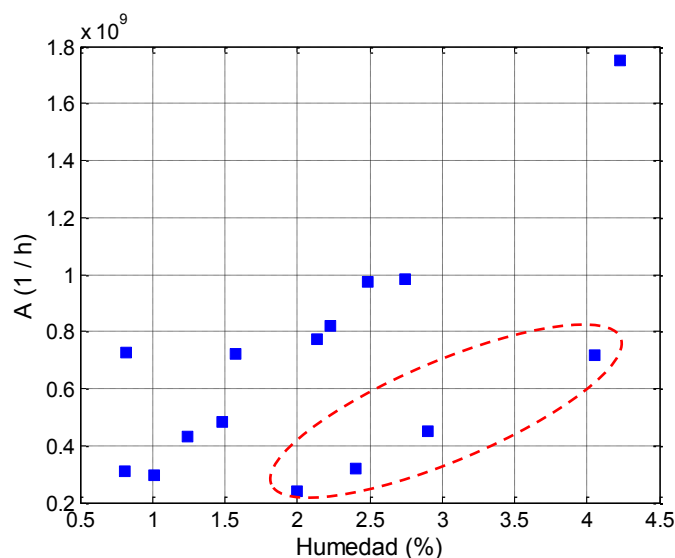


Figura 4.19 Datos de A obtenidos para todas las humedades y temperaturas de ensayo.

La Tabla 4.10, muestra los valores medios de oxígeno en los distintos ensayos realizados. Como se puede ver, en general, las concentraciones más bajas de oxígeno se obtienen en el ensayo de 140 °C. Esto puede ser porque a esta temperatura la reacción predominante es la de oxidación, en lugar de la de hidrólisis, en la que hay un consumo de oxígeno significativo. También es posible que la diferencia en los parámetros se deba precisamente a que la energía de activación y el factor pre-exponencial asociados a reacción de oxidación son diferentes que aquellos asociados a la reacción de hidrólisis.

Tabla 4.10 Valores promedios de oxígeno en el aceite en los distintos ensayos.

Denominación	Oxígeno promedio (ppm)			
	110 °C	120 °C	130 °C	140 °C
Humedad 1	8636	6869	5712	5028
Humedad 2	7040	6495	7314	4610
Humedad 3	9089	5263	10164	6037
Humedad 4	7949	5775		7100

Se realizó un ajuste de los valores de A, excluyendo los obtenidos a partir del ensayo de 140 °C. El ajuste obtenido se muestra en la Figura 4.20. Como se puede ver, los datos se ajustan de manera adecuada a un polinomio de orden 2, arrojando dicho ajuste un coeficiente de regresión $R^2 = 0.90$.

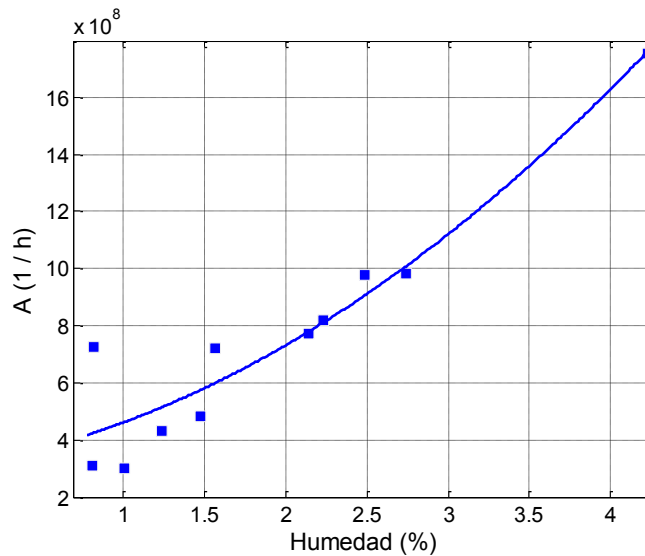


Figura 4.20 Datos de A obtenidos para todas las humedades de ensayo y temperaturas 110, 120 y 130 °C y curva de ajuste.

La ecuación encontrada para el parámetro A responde a la ecuación:

$$A = 5.946 \cdot 10^7 HP^2 + 9.208 \cdot 10^7 HP + 3.093 \cdot 10^8 \quad (4.5)$$

Donde HP es la humedad promedio medida en el papel expresada en %. Esta ecuación es válida para los ensayos realizados con contenidos de oxígeno medios.

La comparación de los valores del parámetro A obtenidos y los presentados por otros autores se muestra en la Figura 4.21.

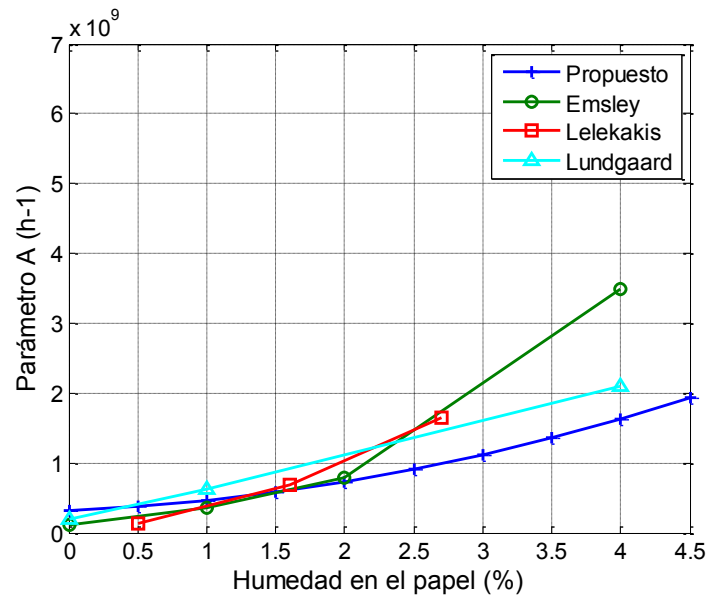


Figura 4.21 Comparación del parámetro A en función de la humedad propuesto en la tesis con los propuestos por otros autores.

4.4.4 Modelo de envejecimiento resultante.

A partir de los ajustes anteriores se puede establecer una ecuación de primer orden para estimar el envejecimiento que sufriría un aislamiento con un contenido de humedad HP (%) al ser sometido a una temperatura T durante un tiempo t (expresado en horas).

$$\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_0} = (5.946 \cdot 10^7 \cdot HP^2(\%) + 9.208 \cdot 10^7 \cdot HP(\%) + 3.093 \cdot 10^8) e^{-\frac{1335}{T(K)} \cdot t} \quad (4.7)$$

Donde se ha considerado que $E_a = 111 \cdot 10^3$ J, $R = 8.314$ J/mol·K, y t está expresado en horas

Teniendo en cuenta las condiciones experimentales consideradas en este estudio, esta ecuación sería aplicable a sistemas papel-aceite con contenidos de oxígeno medios.

4.5 Ajuste de los datos experimentales a ecuación de orden 1.

Como se puede ver en la Tabla 4.7, los coeficientes de regresión de los ajustes realizados no resultan muy adecuados. Esto también resulta claro al observar las figuras 4.5 a 4.8, en las que se puede observar que la evolución del DP obtenida no se comporta como una ley de orden

0, ya que la tasa de envejecimiento observada no es constante. Distintos autores han descrito este efecto en la tasa de envejecimiento del papel, diferenciando entre dos zonas claramente diferentes en el proceso de envejecimiento [139].

En primer lugar, tiene lugar una rotura de las cadenas poliméricas de la zona amorfa, esta rotura es causada por la hidrolización de los enlaces de esta región del material en posiciones aleatorias. Este proceso tiene unas constantes de tiempo bajas y requiere de menores niveles de energía para ser iniciado. Esta primera zona se puede observar claramente en las figuras 4.5 a 4.8, durando un tiempo entre 200 y 400 horas. A partir de estos tiempos se observa una disminución clara de la tasa de envejecimiento, en la que se inicia la rotura de cadenas de la zona cristalina de la celulosa.[139].

Como se ha descrito anteriormente, Emsley también analizó este efecto y propuso modelar el envejecimiento de acuerdo a la ecuación 4.3, que considera que la tasa de reacción no es constante, sino que se puede modelar mediante una exponencial decreciente.

Se ha llevado a cabo un de la ecuación 4.3 a los datos experimentales obtenidos a todas las temperaturas y humedades consideradas usando la función 'nlfitt' de Matlab. Los parámetros k_{10} y k_2 obtenidos en cada caso se muestran en la Tabla 4.11. Los coeficientes de regresión de los ajustes también se recogen en la misma tabla.

Como se puede ver, prácticamente todos los ajustes tienen un coeficiente de regresión superior a 0.9, y los datos se ajustan de manera adecuada a la ecuación 4.3. En las figuras 4.22 a 4.25, se muestran los datos experimentales y las curvas de ajuste obtenidas para las distintas temperaturas y humedades de ensayo.

Se puede apreciar que la ecuación 4.3 se ajusta de manera más precisa a las curvas experimentales y que mediante su uso se podría conseguir un modelo de envejecimiento más preciso que el propuesto en la sección 4.4.4.

Las constantes mostradas en la Tabla 4.11 pueden aplicarse para estimar el DP_{final} asociado a unas condiciones de envejecimiento concretas. Para obtener un modelo general, aplicable a un amplio rango de humedades y temperaturas, sería necesario ajustar las constantes k_{10} y k_2 a una ley de tipo Arrhenius y posteriormente obtener la dependencia del parámetro pre-exponencial con la humedad. Se ha decidido no incluir este análisis en la tesis y abordar este trabajo en el futuro.

Tabla 4.11 Parámetros k_{10} y k_2 obtenidos al ajustar los datos experimentales a la ecuación 4.3.

Temperatura (°C)	Código humedad	Humedad promedio (%)	k_{10}	k_2	R^2
110	H1	0.82	8.34E-07	6.49E-04	0.90
110	H2	1.57	6.82E-07	3.59E-04	0.88
110	H3	2.23	1.19E-06	1.05E-03	0.93
110	H4	2.74	1.05E-06	5.39E-04	0.97
120	H1	1.01	9.13E-07	7.65E-04	0.93
120	H2	1.24	1.82E-06	1.35E-03	0.86
120	H3	2.49	2.87E-06	7.03E-04	0.97
120	H4	4.23	6.25E-06	1.03E-03	0.95
130	H1	0.81	1.46E-06	3.76E-04	0.98
130	H2	1.48	2.75E-06	8.79E-04	0.97
130	H3	2.14	4.50E-06	9.40E-04	0.95
140	H1	2	5.24E-06	2.79E-03	0.93
140	H2	2.4	6.63E-06	2.60E-03	0.94
140	H3	2.9	8.20E-06	2.07E-03	0.98
140	H4	4.05	1.52E-05	2.62E-03	0.96

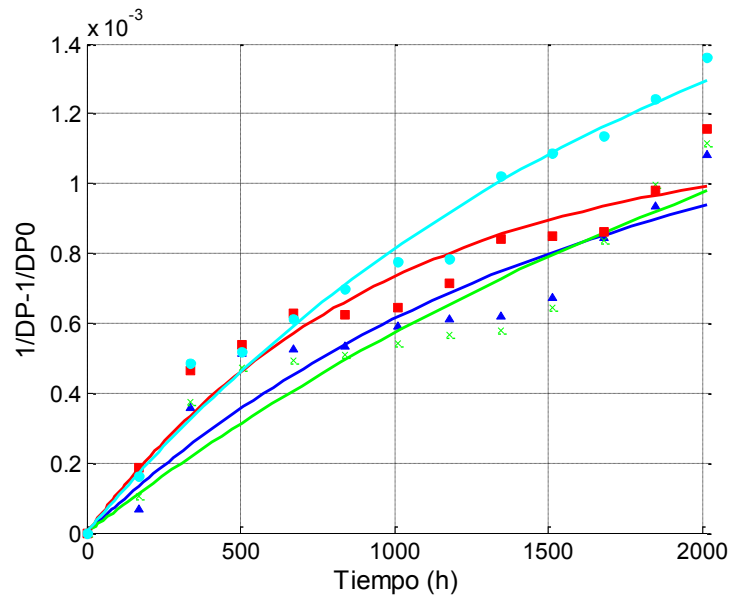


Figura 4.22 Δ HP=0.8%, \times HP=1.6%, \square HP=2.2 %, \circ HP=2.7 %.

Ajuste de los datos experimentales obtenidos en el ensayo de envejecimiento a 110 °C a la ecuación 4.3.

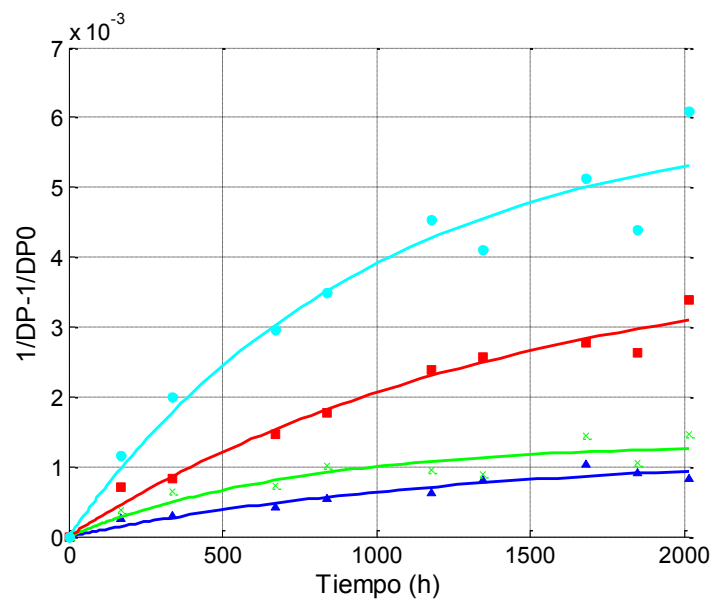


Figura 4.23 Δ HP= 1 %, \times HP=1.2 %, \square HP= 2.5 %, \circ HP= 4.2 %

Ajuste de los datos experimentales obtenidos en el ensayo de envejecimiento a 120 °C a la ecuación 4.3.

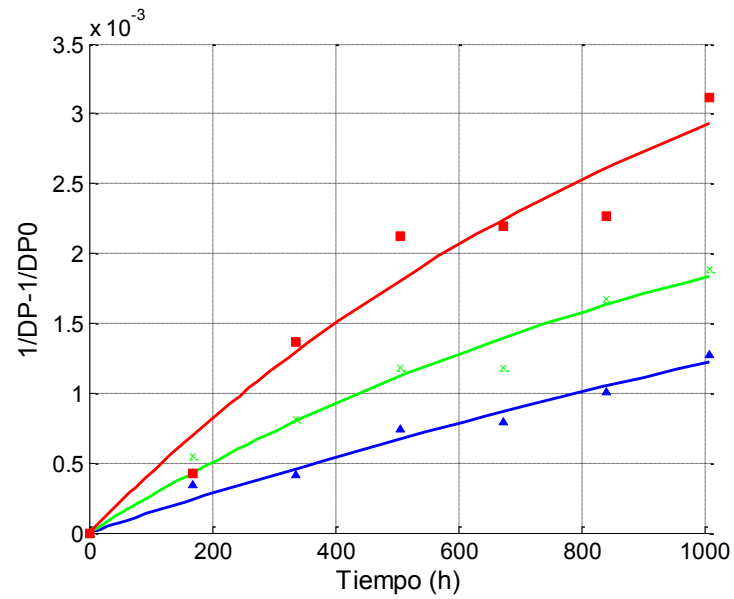


Figura 4.24 Δ HP= 0.8 %, \times HP=1.5 %, \square HP= 2.1 %

Ajuste de los datos experimentales obtenidos en el ensayo de envejecimiento a 130 °C a la ecuación 4.3.

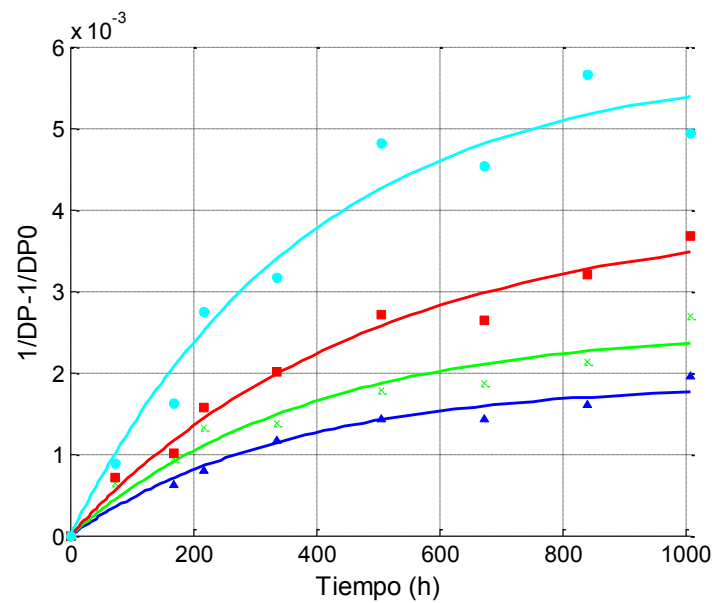


Figura 4.25 Δ HP= 2 %, \times HP=2.4 %, \square HP= 2.9 %, \circ HP= 4.1 %

Ajuste de los datos experimentales obtenidos en el ensayo de envejecimiento a 140 °C a la ecuación 4.3.

4.6 Modelo de estimación de la vida remanente del aislamiento sólido.

Empleando el modelo de envejecimiento desarrollado en la sección 4.4.4, (ecuación 4.7), y actuando de acuerdo al método propuesto por Lundgaard [136], se puede obtener una ecuación que permita estimar la vida remanente del aislamiento celulósico cuando este opera bajo ciertas condiciones de temperatura y humedad.

Para ello, se debe considerar que t es número de horas que deben transcurrir para que el DP del aislamiento pase de un valor $DP_{inicial}$, a otro DP_{final} .

De este modo, despejando el tiempo de la ecuación 4.7 se llega a la ecuación 4.8, en la que se ha expresado t en años.

$$t = \frac{\frac{1}{DP_{final}} - \frac{1}{DP_{inicial}}}{(5.946 \cdot 10^7 \cdot HP^2 (\%) + 9.208 \cdot 10^7 \cdot HP(\%) + 3.093 \cdot 10^8) \cdot 24 \cdot 365} e^{\frac{1335}{T(K)}} \quad (4.8)$$

Considerando que un $DP_{inicial} = 1200$ y $DP_{final} = 200$, y empleando la ecuación 4.8, se ha obtenido la Figura 4.26, que muestra la expectativa de vida de un aislamiento (expresada en años) para un rango de temperaturas de 50 a 140 °C, y un rango de humedades del papel entre 0 y 4 % en peso.

Tal y como se explicará posteriormente, en caso de disponer de una estimación del DP actual del aislamiento de un transformador, estimado por medio de un modelo de furanos o con cualquier otra metodología, sería posible obtener unas curvas de vida remanente estimada bajo distintas condiciones de operación. Esto puede ser útil de cara a determinar la carga admisible de un transformador en función de su estado.

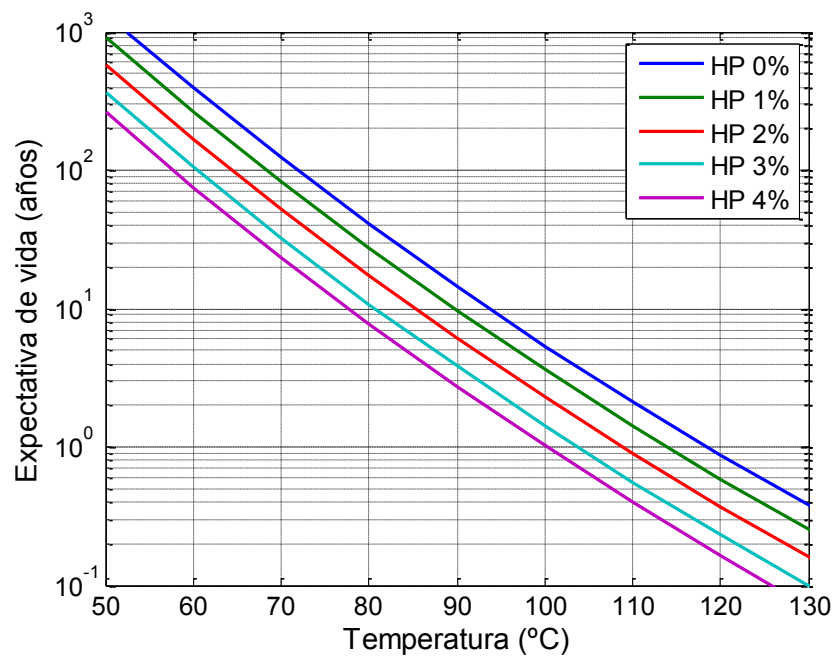


Figura 4.26 Expectativa de vida de un aislamiento para distintas condiciones de operación. Cálculo realizado de acuerdo al modelo propuesto.

Capítulo 5

Modelo de estimación del grado de polimerización del papel a partir de la medida de furanos

5.1 Introducción

Algunos autores han descrito que la tasa de generación de compuestos furánicos en los transformadores depende enormemente de la humedad del sistema papel-aceite. En [140], Homagk propone la reacción mostrada en la Figura 5.1 para explicar cómo las moléculas de glucosa, producto de la rotura de las cadenas de celulosa dan lugar a pentosas que finalmente originan los compuestos furánicos. Esta reacción involucra el consumo de 3 moléculas de agua por lo que parece lógico que en transformadores con mayor humedad se dé con una mayor tasa de reacción.

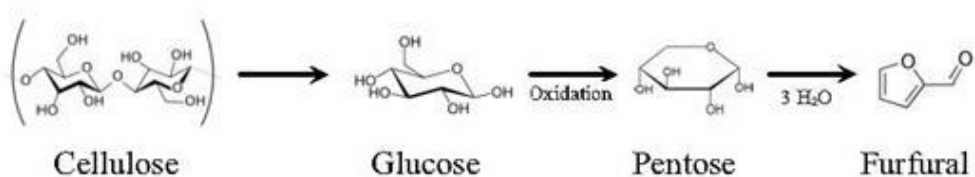


Figura 5.1 Productos de la degradación de la celulosa. [140]

Sheirs [141] afirma que existe una clara influencia de la humedad en la tasa de generación de furanos durante las reacciones de envejecimiento de los aislamientos celulósicos aunque los motivos de dicha dependencia no es totalmente clara. El mismo autor propone la reacción

de hidrólisis del papel mostrada en la Figura 5.2, en la que se liberan los compuestos 2FAL y 5HMF.

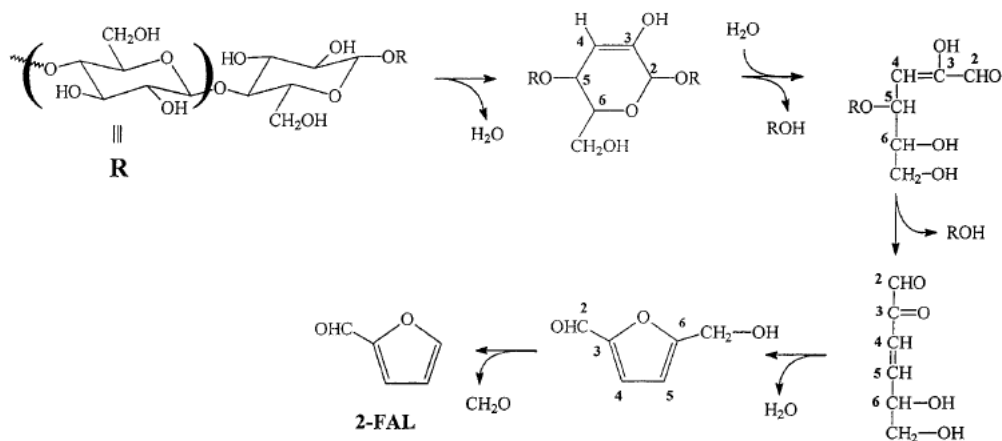


Figura 5.2 Producción de 5HMF y 2FAL como subproductos de la hidrólisis térmica de la celulosa catalizada por ácidos (acid-catalyzed hydrolytic thermal degradation of cellulose). Reacción propuesta por Shafizadeh [142] y figura tomada de [141].

En este capítulo se han analizado los resultados de los ensayos de envejecimiento llevados a cabo en la tesis para determinar si la humedad del sistema papel aceite es en efecto una variable de influencia en la tasa de generación de los compuestos furánicos en el aceite. Como se describirá en posteriores secciones, esta dependencia se ha estudiado también sobre datos de análisis de aceites tomados sobre transformadores en campo.

A la vista de los resultados obtenidos en dicho estudio preliminar, se concluyó que la humedad del sistema papel-aceite es una variable que se debe tener en cuenta a la hora de estimar el DP del papel a partir de la concentración de compuestos furánicos en el aceite. Por ello se desarrolló un modelo, que permite relacionar el DP del aislamiento sólido con la concentración de compuestos furánicos en el aceite y con el grado de humedad del papel. El modelo se validó usando los datos experimentales y su precisión se comparó con otros dos modelos que cuentan con una buena aceptación entre la comunidad científica.

5.2 Generación de compuestos furánicos en los ensayos de envejecimiento acelerado a humedad variable

Tal y como se describió en el capítulo 3, a lo largo de los ensayos de envejecimiento realizados en la tesis se monitorizó la concentración de compuestos furánicos en el aceite de los viales de con una periodicidad semanal. Los ensayos se repitieron a tres temperaturas y sobre especímenes de papel Kraft preparados con tres grados de humedad diferentes (cuatro en el caso del ensayo a 120 °C).

A lo largo de todos estos ensayos se determinó la concentración de los compuestos furánicos 2-furfural (2FAL), 2-acetylfuran (2ACF), 5-methyl-2-furfural (5MEF), 5-hydroxymethyl-2-furfural (5HMF) y de Fenol, que es un compuesto que también se asocia a la degradación de la celulosa [4].

5.3 Evolución de la concentración de 2FAL a lo largo de los ensayos.

Las figuras 5.3 a 5.5, muestran la evolución de las concentraciones de 2FAL a lo largo de todos los ensayos realizados en la tesis. Como se puede ver, las tasas de generación a humedades medias y altas son muy elevadas, observándose que la tasa de generación de furanos parece depender del contenido de humedad de las muestras envejecidas. Las humedades mostradas en los gráficos son las humedades promedio calculadas en el capítulo 4.

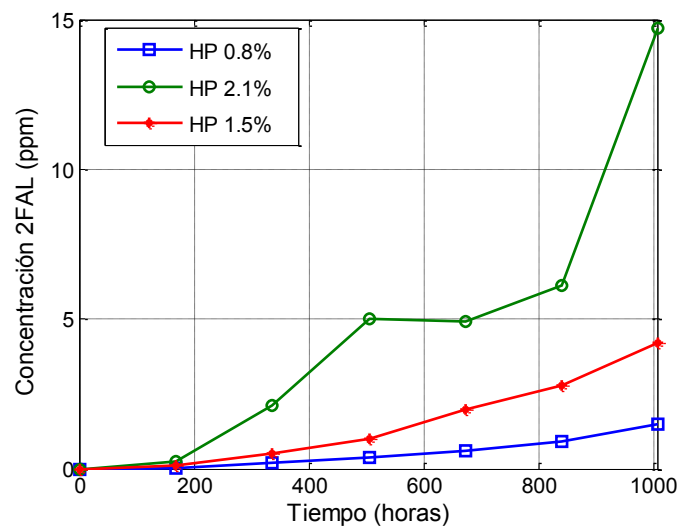


Figura 5.3 Evolución de la concentración de 2FAL en el ensayo realizado a 130 °C para distintas concentraciones de humedad en el papel

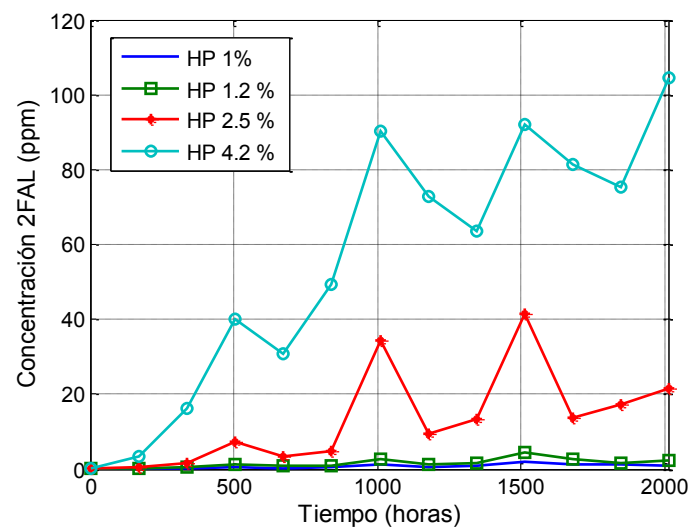


Figura 5.4 Evolución de la concentración de 2FAL en el ensayo realizado a 120 °C.

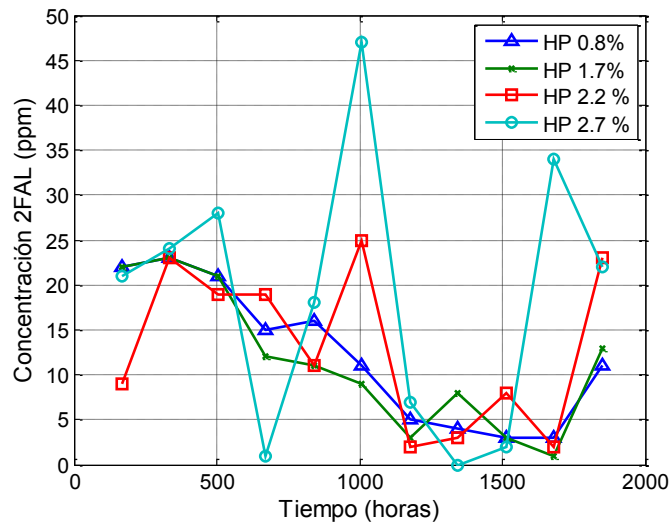


Figura 5.5 Evolución de la concentración de 2FAL en el ensayo realizado a 110 °C para distintas concentraciones de humedad en el papel.

En las gráficas se muestran algunos picos que se asociaron a la ubicación de las probetas dentro de la estufa. Estos picos se observan también en el DP de las muestras correspondientes.

Se debe señalar, que en el caso de los ensayos de envejecimiento a temperatura 140 °C no se realizó la determinación de los compuestos furánicos en el aceite.

5.3.1 Evolución de las concentraciones de otros marcadores del envejecimiento.

Las figuras 5.6 a 5.10, muestran la evolución de la concentración de los compuestos furánicos 5MEF, 2ACF, 5HMF, 2FOL y del fenol en el aceite de los viales de ensayo envejecidos a temperatura 130 °C y para las humedades ensayadas. Como se puede observar, también en estos casos aparecen las mayores concentraciones de todos los compuestos en las muestras preparadas con mayores humedades iniciales.

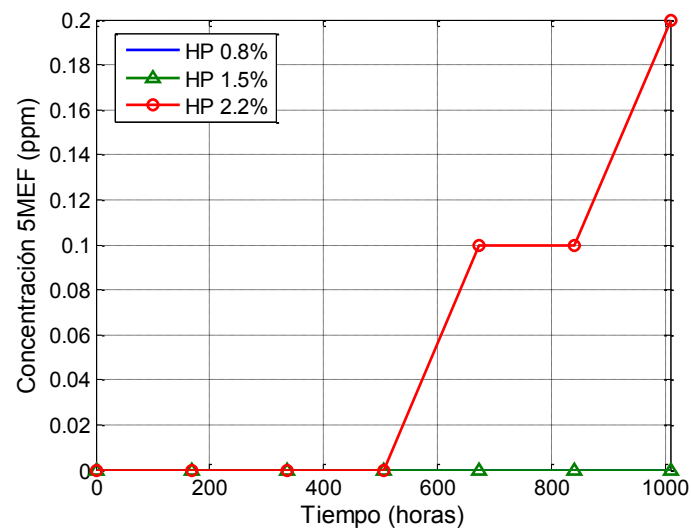


Figura 5.6 Evolución de la concentración de 5MEF en el ensayo realizado a 130 °C para distintas concentraciones de humedad en el papel.

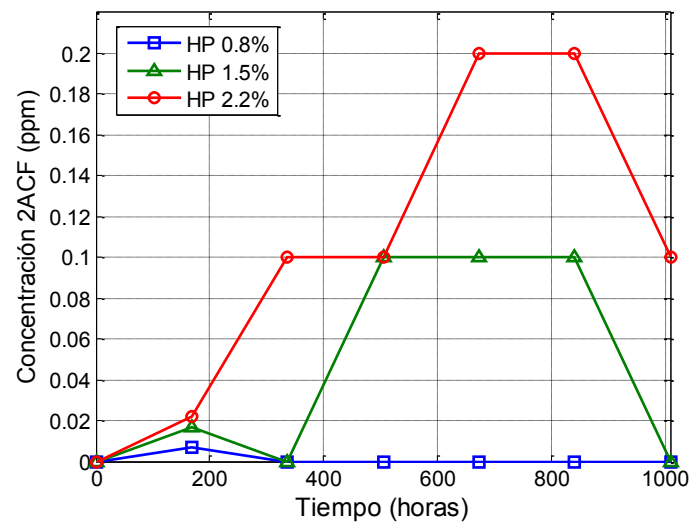


Figura 5.7 Evolución de la concentración de 2ACF en el ensayo realizado a 130 °C para distintas concentraciones de humedad en el papel.

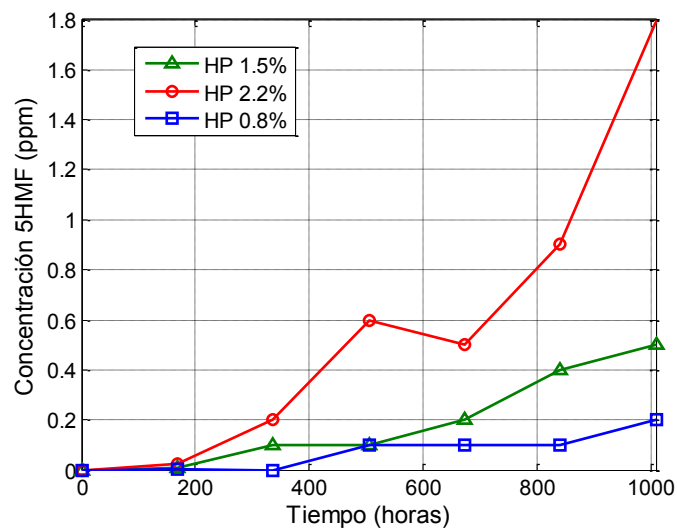


Figura 5.8 Evolución de la concentración de 5HMF en el ensayo realizado a 130 °C para distintas concentraciones de humedad en el papel.

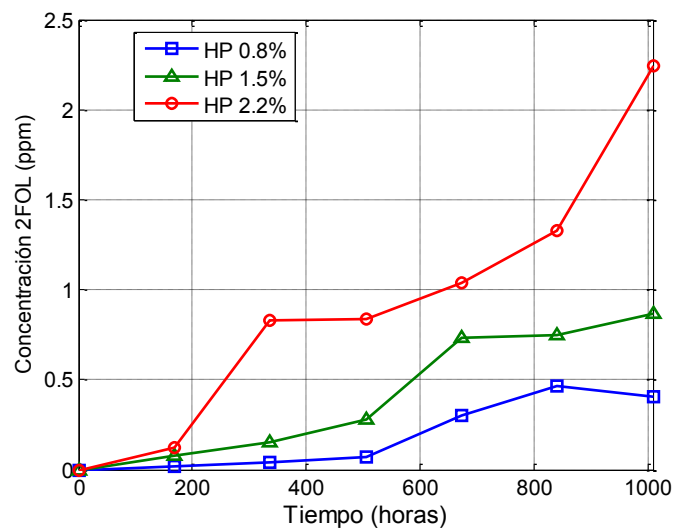


Figura 5.9 Evolución de la concentración de 2FOL en el ensayo realizado a 130 °C para distintas concentraciones de humedad en el papel.

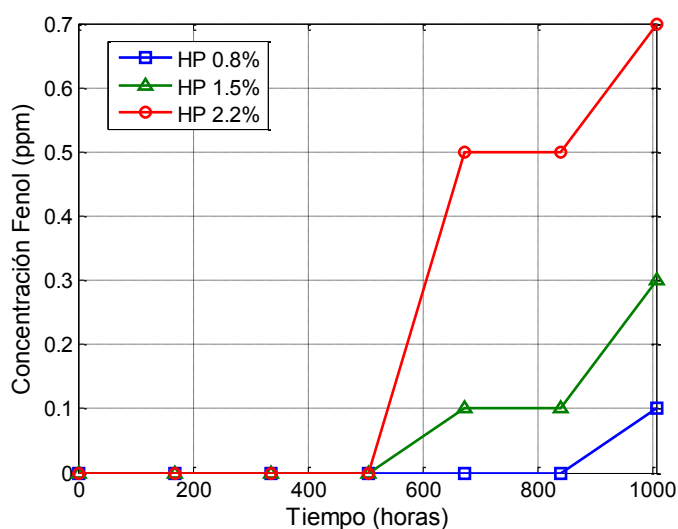


Figura 5.10 Evolución de la concentración de Fenol en el ensayo realizado a 130 °C para distintas concentraciones de humedad en el papel.

En la Figura 5.11 se muestran las concentraciones finales de los marcadores incluidos en el estudio experimental para todas las humedades ensayadas a 130 °C. Como se puede observar el marcador más abundante en todos los casos fue el 2FAL, seguido por el 2FOL, 5HMF y el Fenol. Las concentraciones de 2ACF y 5MEF fueron nulas o muy pequeñas en todos los casos analizados. Esta misma tendencia se observa también para las otras dos temperaturas de ensayo consideradas.

Se debe destacar que, tal y como han descrito otros autores [4], [9], las concentraciones de 2FAL obtenidas en los ensayos fueron aproximadamente 10 veces mayores a las del resto de los marcadores. Además la mayor parte de los métodos de estimación del grado de envejecimiento del aislamiento sólido en base a los furanos en el aceite propuestos en la literatura están basados en este marcador [9]. Por todo ello, se decidió limitar el estudio realizado en la tesis al análisis del contenido de este compuesto.

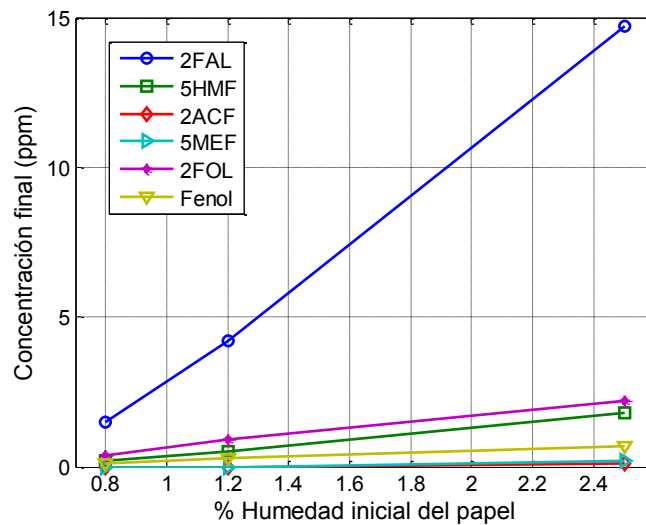


Figura 5.11 Comparación de las concentraciones finales de los distintos compuestos furánicos y del fenol para todos los especímenes envejecidos a 130 °C.

5.3.2 Análisis de resultados.

A la vista de los resultados mostrados, y particularmente analizando los datos representados en las figuras 5.11 a 5.13, parece claro que existe una cierta relación entre la presencia de altas concentraciones de 2FAL en el aceite, y el grado de humedad de los aislamientos sólidos sometidos al proceso de envejecimiento.

Cabría pensar que la generación adicional de 2FAL a mayores humedades se debe exclusivamente al hecho de que a esas humedades el papel envejece más deprisa. Ciertamente, tal y como se muestra en la Figura 5.12, los especímenes preparados con mayores humedades envejecen más al ser sometidos a la mismas condiciones de temperatura y tiempo de ensayo. Sin embargo, la representación de las curvas concentración de 2FAL frente a DP, ver Figura 5.13, obtenidas en los distintos ensayos muestra claramente que este no es el único efecto que se está observando. Como se puede ver en la Figura 5.11, la tasa de generación de 2FAL en los ensayos sobre muestras preparadas con más altas humedades es muy abrupta, y para DPs similares las concentraciones de 2FAL obtenidas son muy superiores a las obtenidas en los ensayos en que la humedad del papel era más reducida.

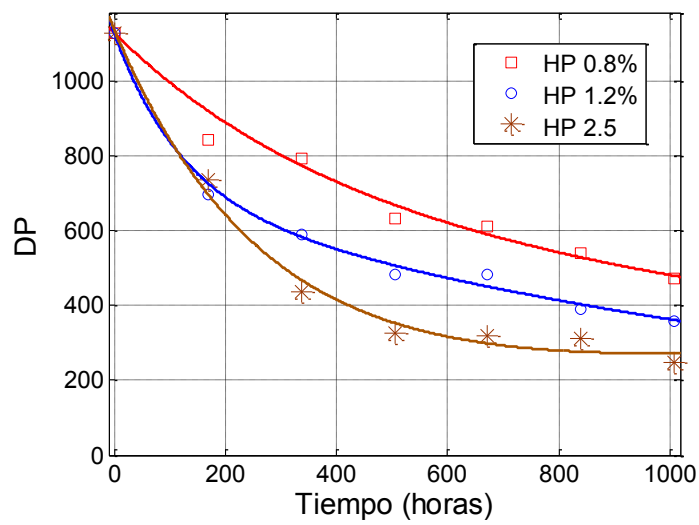


Figura 5.12 Evolución de DP del papel a lo largo del ensayo para distintas humedades del papel. Temperatura 130 °C.

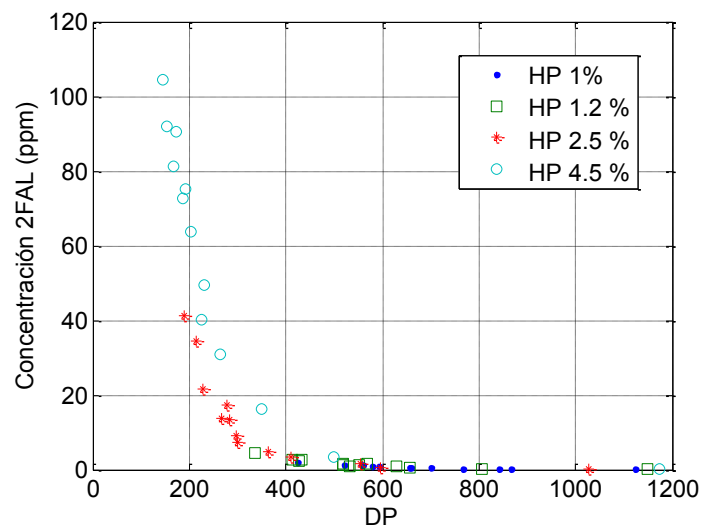


Figura 5.13 Representación del DP del papel frente a la concentración de 2FAL para las muestras envejecidas a 120 °C.

5.4 Evaluación de los contenidos de furanos vs a la humedad de transformadores en campo.

Con el fin de evaluar si, tal y como parecen mostrar los datos experimentales obtenidos, existe una relación entre la tasa de generación de los compuestos furánicos y el contenido de humedad del sistema papel-aceite, se ha investigado la relación entre estas dos variables en transformadores en campo. Para ello se ha empleado la base de datos del laboratorio de aceites de la compañía CEIS, en la que se tienen registros de análisis de aceites realizados sobre 8275 transformadores de distintas compañías entre los años 1993 y 2013. La mayor parte de los transformadores analizados son de respiración libre y pertenecen a empresas de generación, transporte y distribución de energía eléctrica, industrias o fabricantes, aunque también se dispone de datos de otros tipos de equipos como son transformadores para tracción ferroviaria u hornos de arco. Algunos de los transformadores que figuran en la base de datos se han analizado periódicamente durante más de 15 años, por lo que se dispone de información para el estudio de la evolución de los compuestos furánicos con el envejecimiento del equipo.

En primer lugar, se hizo una clasificación de los transformadores de la base de datos según sus contenidos de humedad en el aceite, considerando niveles de humedad entre 0 y 60 ppm (0-5 ppm, 5-10 ppm, 10-15 ppm etc.). Se debe señalar que en transformadores en servicio esta es la única determinación directa de la humedad a la que se suele tener acceso, ya que es complicado realizar medidas de la humedad en el aislamiento sólido.

A continuación, se calculó el contenido medio de concentración de 2FAL para la población de transformadores dentro de cada rango de humedad en el aceite, obteniéndose la dependencia que se muestra en la Figura 5.14. Como se puede ver, aparece una correlación muy clara entre ambas variables, observándose que los transformadores con mayores humedades son los que tienen también mayores concentraciones de 2FAL en el aceite.

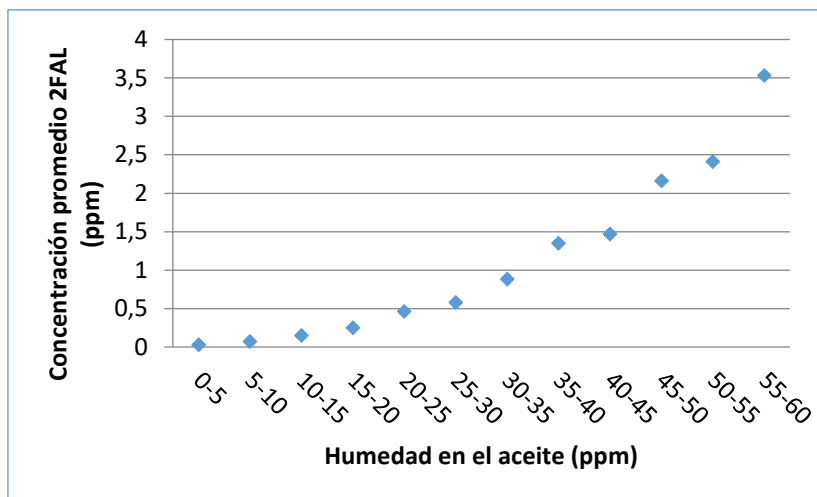


Figura 5.14 Valor medio del contenido en 2FAL frente a la concentración de humedad en el aceite. Cálculo basado en los 20.000 registros de la base de datos del laboratorio de la compañía CEIS.

Cabría pensar que la relación mostrada en la Figura 5.14 se debe a que los transformadores más envejecidos son aquellos que tienen mayor contenido en humedad y a su vez en compuestos furánicos, y que por tanto la relación obtenida no implica que exista una relación entre el contenido de humedad del aislamiento y la tasa de generación de furanos. Para comprobar si este es el motivo de la dependencia encontrada se clasificaron los transformadores de la base de datos según el número de años que llevaban en servicio en el momento de realizar el análisis y se calculó el valor promedio de la humedad en el aceite de cada grupo de edad, ver Figura 5.15.

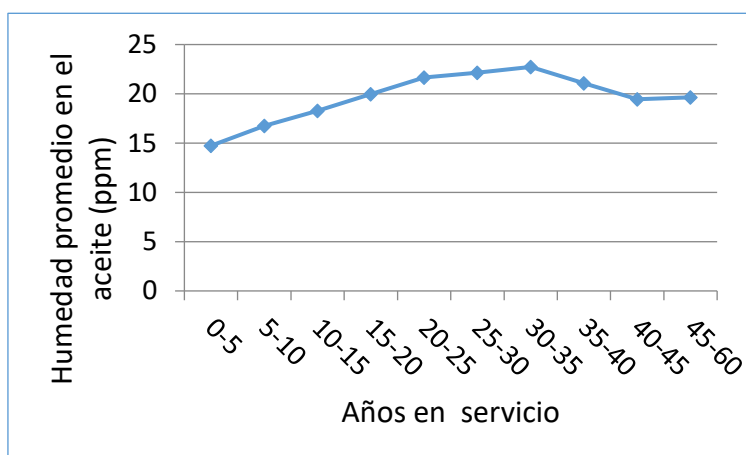


Figura 5.15 Humedad media en el aceite en transformadores pertenecientes a los distintos grupos de edad. Cálculo basado en los 28.000 registros de la base de datos del laboratorio de la compañía CEIS.

Como se puede ver en la Figura 5.15, los transformadores con menos años de servicio son los que tienen contenidos de humedad más bajos, aunque una vez que llevan un cierto número de años en operación el contenido de humedad en el aceite tiende a estabilizarse y no se observa que la humedad promedio siga aumentando.

Este comportamiento parece indicar que el hecho de que un transformador presente una humedad elevada, tienen más relación con las condiciones de operación y mantenimiento a las que ha sido sometido que a su número de años en servicio. La humedad de los equipos también puede depender de otros eventos puntuales, como puede ser la contaminación accidental durante una reparación en campo.

Finalmente, la base de datos se dividió en categorías de acuerdo a la concentración de 2FAL medida en el aceite de los transformadores y se calcularon los percentiles 0, 50, 90, 95 y 98 de 2FAL, y las humedades promedio de los transformadores pertenecientes a cada uno de los percentiles para cada grupo de edad considerado en el análisis anterior.

Como se puede observar en la Figura 5.16, la humedad promedio aumenta de manera clara cuando se consideran mayores concentraciones de 2FAL, mientras que la humedad promedio en el aceite no varía en todo el rango de edades, excepto cuando se analiza la evolución de transformadores con menos de 15 años de servicio.

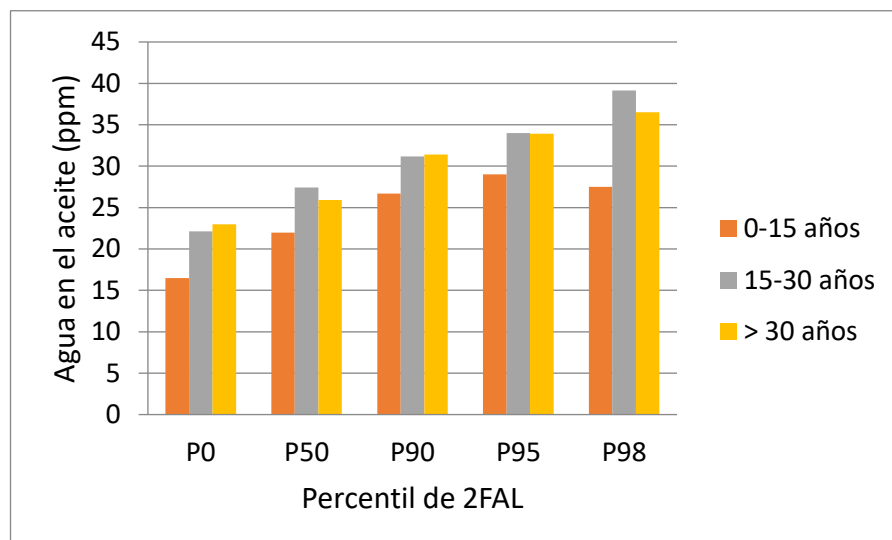


Figura 5.16 Relación entre el valor medio de la concentración de humedad en el aceite y la edad del transformador considerando distintos valores de 2FAL. Cálculos basados en los 28.000 registros de la base de datos del laboratorio de la compañía CEIS.

En la Figura 5.17 se muestra de nuevo el mismo efecto: como se puede observar la relación entre la concentración de 2FAL y el contenido de humedad es clara para todos los grupos de edad analizados.

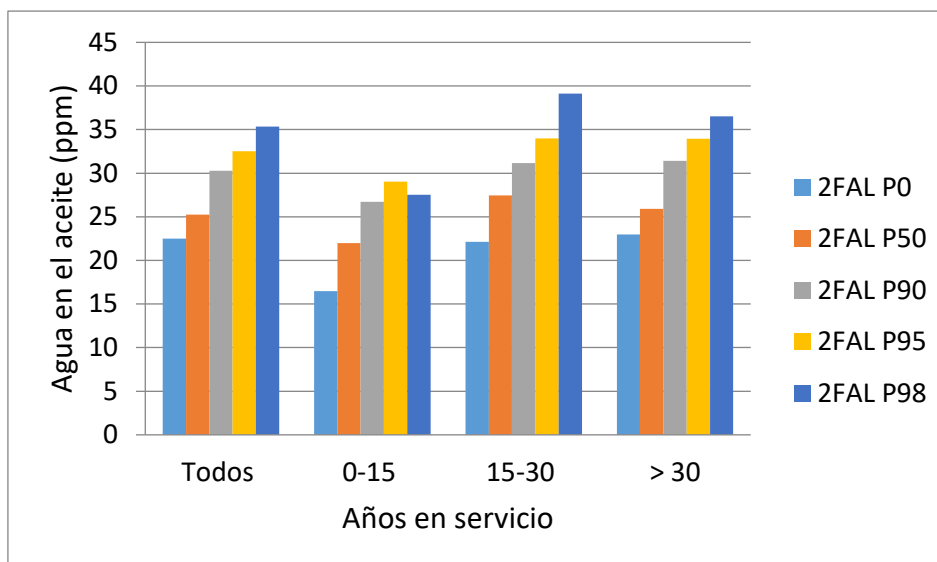


Figura 5.17 Humedad media en el aceite para los transformadores incluidos en los distintos percentiles de 2FAL. Cálculo basado en los 28.000 registros de la base de datos del laboratorio de la compañía CEIS.

Todos los análisis anteriores parecen sugerir que la concentración de 2FAL está relacionada de alguna manera con la humedad del aceite del transformador. Esta relación puede ser debida a que la generación de 2FAL se acelera en presencia del agua o a que a mayores humedades se produzca una variación en los coeficientes de reparto de los furanos entre el papel y el aceite, como algunos autores han sugerido también [30], [143] En todo caso parece claro que el aumento de los furanos en transformadores más húmedos no se debe a que exista una relación entre la edad de los transformadores y su grado de humedad.

Ciertamente la información que se puede extraer de un estudio estadístico es limitada, ya que hay muchos aspectos sobre los que no se tienen información, como son la carga de los transformadores, el mantenimiento aplicado o los tratamientos de aceite realizados al transformador. Sin embargo, el gran número de transformadores incluidos en el análisis hace pensar que el peso de los casos anómalos no es grande y que las conclusiones extraídas son representativas de lo que ocurre en los transformadores en servicio.

5.5 Desarrollo de un modelo de estimación del DP del papel a partir de la concentración de 2FAL en el aceite.

En las secciones anteriores se ha probado que la humedad del sistema papel-aceite es una variable que tiene una gran influencia en la presencia de 2FAL en el aceite de los transformadores. Esta tendencia se ha observado experimentalmente y también al realizar un análisis estadístico sobre los datos medidos en transformadores en servicio. No tener en cuenta la relación entre estas dos variables, puede llevar a interpretaciones erróneas de este marcador en transformadores húmedos, ya que el DP estimado puede ser menor que el real y por tanto se podría considerar que un transformador tiene un grado de envejecimiento mayor que el que realmente tiene.

A pesar de la clara tendencia observada en el estudio experimental, y al analizar estadísticamente los 28.000 registros de transformadores en servicio de la base de datos de CEIS, ninguno de los modelos de furanos encontrados en la literatura, y descritos en el capítulo 2 de la tesis, tiene en cuenta esta variable para establecer las ecuaciones de cálculo de DP a partir de la concentración de compuestos furánicos.

En esta sección se va a obtener un modelo que estime el DP del papel a partir de la concentración de 2FAL y de la humedad del aislamiento sólido. Para ello se emplearán los datos experimentales obtenidos del estudio de envejecimiento acelerado que se muestran en las figuras 5.3 a 5.5.

5.5.1 Determinación de la ley que relaciona el DP del papel y la concentración de 2FAL

Para determinar cuál es la ley que gobierna la relación entre el DP del papel y la concentración de 2FAL medidos en el laboratorio se empleó la herramienta “cftool” de Matlab. Esta herramienta permite explorar ensayar distintas curvas de ajuste para relacionar dos o más variables, incluyendo ecuaciones polinómicas, exponenciales, gaussianas, racionales etc., además de otras funciones definidas por el usuario.

En primer lugar, se representaron gráficamente el DP y la concentración de 2FAL para todas las temperaturas y grados de humedad estudiados ensayándose distintas funciones de ajuste, ver Figura 5.18, y se concluyó que la ley que mejor se ajusta a los puntos encontrados es una exponencial como la mostrada en la ecuación 5.1. Algunos otros autores también encontraron

relaciones exponenciales entre estas dos variables en sus estudios experimentales [6], [18], [22], [28], [29] [44], [39], [68].

$$2FAL = A \cdot \exp (DP \cdot B) \quad (5.1)$$

Donde 2FAL es la concentración de 2FAL en el aceite expresada en ppm, DP es el grado de polimerización del papel y A y B son los parámetros de ajuste.

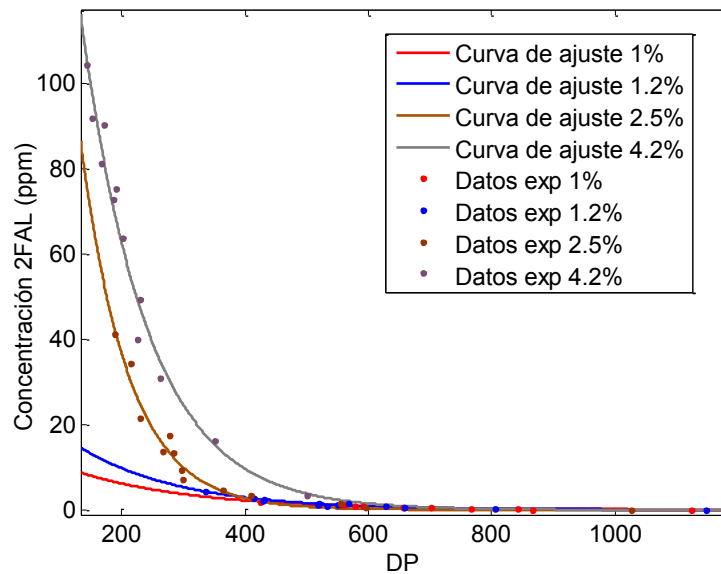


Figura 5.18 Representación de los valores de concentración de 2FAL frente a DP del papel obtenidos en el ensayo de envejecimiento a 120 °C sobre muestras de papel con distintos grados de humedad y curvas de ajuste.

5.5.2 Ajuste de los parámetros del modelo.

Como se puede ver en la Figura 5.18, los datos experimentales se ajustan bien a las curvas de ajuste representadas en la misma figura. Todas estas curvas responden a la ecuación 5.1, aunque se puede ver claramente cómo para cada valor de humedad la curva encontrada es diferente, lo que matemáticamente se traduce en que los parámetros A y B varían en función de la humedad del papel ensayado. En esta sección se van a analizar los parámetros de ajuste encontrados para cada humedad y se intentará encontrar una ley de dependencia entre estos parámetros y la humedad del papel.

Para el proceso de ajuste se han utilizado los datos de DP y 2FAL obtenidos durante el ensayo de envejecimiento a 120 °C, ya que en este caso se midieron papeles con cuatro

contenidos de humedad, mientras que en el caso de las otras dos temperaturas de ensayo se analizaron solo tres valores de humedad.

La Tabla 5.1 recoge los parámetros A y B obtenidos al ajustar la ecuación 5.1 usando los datos obtenidos para cada nivel de humedad, y los coeficientes de regresión de los distintos ajustes.

Tabla 5.1 Parámetros obtenidos al ajustar los datos de 2FAL y DP a la ecuación 5.1, empleando los datos obtenidos en el ensayo de envejecimiento a 120 °C para los cuatros contenidos de humedad ensayados.

HP (%)	A	B	R²
1	17.43	-0.0052	0.93
1.2	32.9	-0.0060	0.95
2.5	490.7	-0.01297	0.96
4.2	405.4	-0.0093	0.98

Al analizar los datos de la Tabla 5.1, se puede observar que, excepto en el caso de humedad del papel 4.2 %, el parámetro A aumenta monótonamente con la humedad, mientras que el parámetro B varía muy poco entre los distintos casos, y no parece seguir ninguna ley.

Debido a que el objetivo del proceso de ajuste es encontrar una relación entre el contenido de 2FAL y la humedad del papel, se llevó a cabo un nuevo ajuste de parámetros considerando un parámetro B fijo e igual a -0.008, que es el valor promedio de los valores de B obtenidos para los cuatro contenidos de humedad mostrados en la Tabla 5.1.

Los valores de A obtenidos en este segundo proceso de ajuste se muestran en la Tabla 5.2. Como se puede ver, los parámetros A encontrados al considerar un valor de B fijo muestran una variación monótona con el contenido de humedad de los especímenes.

Si se representa el valor de A frente a la humedad (Figura 5.19), se puede apreciar que esta relación es lineal.

Tabla 5.2 Valores de ajuste del parámetro A encontrados al ajustar los datos experimentales para los diferentes contenidos de humedad cuando se considera B constante e igual a -0.008.

HP (%)	A	R ²
1	69.28	0.77
1.2	71.26	0.90
2.5	155.5	0.89
4.2	320	0.97

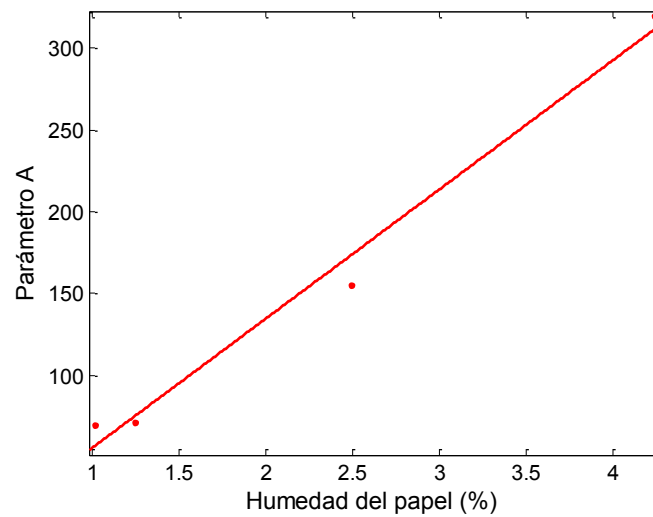


Figura 5.19 Representación de los valores del parámetro A frente a la humedad del papel y curva de regresión.

Ajustando los valores mostrados en la Figura 5.19 a una recta, se puede encontrar la ecuación 5.2, que relaciona el valor del parámetro A con el contenido de humedad en el papel. El coeficiente de regresión del ajuste fue 0.986.

$$A = HP \cdot 78.98 - 23.3 \quad (5.2)$$

Donde HP es la humedad del papel expresada en %.

Considerando el análisis anterior, se puede plantear la ecuación 5.3, que relaciona la concentración de 2FAL en el aceite, expresada en ppm, con el grado de polimerización del papel y su contenido de humedad.

$$2FAL(ppm) = (HP(\%) \cdot 78.98 - 23.3) \cdot \exp(-0.008 \cdot DP) \quad (5.3)$$

Donde 2FAL (ppm) es la concentración de 2FAL en el aceite expresada en ppm, HP (%) es la humedad del papel expresada en % en peso y DP es el grado de polimerización del papel. La Figura 5.20 muestra una representación de la ecuación 5.3 para distintos contenidos de humedad en el papel.

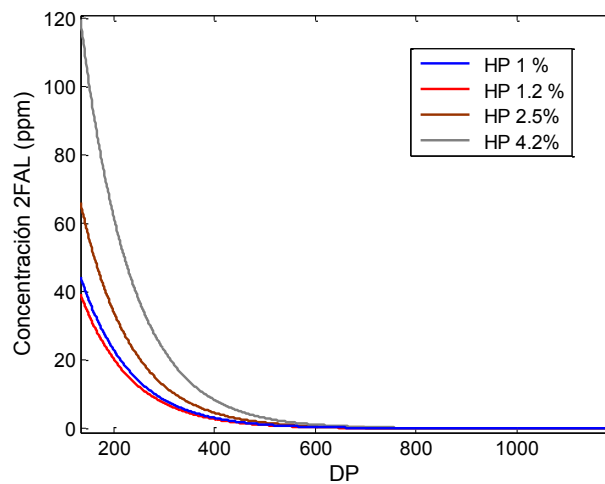


Figura 5.20 Curvas DP vs. 2FAL estimadas considerando los DP obtenido en los ensayos de envejecimiento realizados a 120 °C y la ecuación 5.3.

A partir de la ecuación 5.3 se puede obtener la ecuación 5.4, que permite realizar una estimación del DP del papel si se conoce la concentración de 2FAL en el aceite y se estima la humedad del aislamiento sólido.

$$DP = \frac{1}{-0.008} \log \left(\frac{2FAL (ppm)}{HP(\%) \cdot 78.98 - 23.3} \right) \quad (5.4)$$

5.6 Validación del modelo propuesto.

5.6.1 Descripción del proceso de validación

La ecuación 5.4 se usó para estimar la evolución del DP a lo largo de los ensayos de envejecimiento realizados a las tres temperaturas ensayadas y a distintas humedades del papel. Para ello se simulaban todos los ensayos de envejecimiento realizados, calculando el DP del aislamiento sólido, a partir de la concentración de compuestos furánicos en el aceite y de la humedad del papel mediante la ecuación 5.4.

Para cuantificar el error cometido en la estimación se empleó el error cuadrático medio normalizado, que se calculó usando la ecuación 5.5.

$$NRMSD = \frac{RMSD}{DP_{max} - DP_{min}} \quad (5.5)$$

Donde DP_{max} y DP_{min} son el DP máximo y mínimo registrados durante el experimento y RMSD es la desviación cuadrática media que se puede calcular con la ecuación 5.6.

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (DP_{est} - DP_{meas})^2} \quad (5.6)$$

Donde DP_{est} es el grado de polimerización estimado, DP_{meas} es el grado de polimerización medido y n es el número de muestras medidas en el ensayo de envejecimiento que se está evaluando.

Los resultados obtenidos con el modelo planteado se compararon con los obtenidos al emplear el modelo de De Pablo (ecuación 5.7) y el modelo de Chendong (ecuación 5.8). En el caso del modelo de Chendong se despejó el DP de 5.8 llegando a la ecuación 5.9.

$$DP = \frac{800}{0.186 \cdot 2FAL_{ppm} + 1} \quad (5.7)$$

$$\log_{10}(2FAL_{\text{ppm}}) = 1,51 - 0,0035 \cdot DP \quad (5.8)$$

$$DP = \frac{1,51 - \log_{10}(2FAL_{\text{ppm}})}{0,0035} \quad (5.9)$$

En primer lugar, se llevó a cabo una primera validación de la ecuación utilizando los datos del ensayo de envejecimiento a temperatura 120 °C, que fueron los datos empleados durante el periodo de ajuste, y a continuación se simularon los DP correspondientes a los ensayos realizados a 110 y 130 °C.

5.6.2 Validación usando los datos del ensayo de envejecimiento a 120 °C.

En la Tabla 5.3 se muestran los errores obtenidos al simular el DP del ensayo de envejecimiento a temperatura 120 °C para las cuatro temperaturas ensayadas al usar el modelo propuesto (ecuación 5.4), y al usar los modelos de Chendong y De Pablo (ecuaciones 5.7 y 5.9). Para obtener los DP estimados se emplearon las concentraciones de 2FAL obtenidas en cada semana del ensayo y el contenido de humedad en el papel.

Tabla 5.3 Error cuadrático medio del modelo propuesto y de los modelos propuestos por Chendong y De Pablo para los datos del ensayo de envejecimiento acelerado realizado a 120 °C.

<i>T</i> (° C)	<i>MP</i> (%)	<i>NMRS</i>		
		<i>Modelo propuesto</i>	<i>Chengdong</i>	<i>De Pablo</i>
120	1.00	0.15	0.31	0.22
120	1.20	0.08	0.28	0.22
120	2.50	0.16	0.41	0.19
120	4.20	0.07	0.77	0.36

Como se puede observar, el modelo propuesto mejora los resultados de los otros dos modelos evaluados en todos los casos analizados. En algunos de ellos la mejora es muy significativa, como es el caso del espécimen envejecido con humedad 4.2 %, en el cual las concentraciones de 2FAL obtenidas en las últimas semanas del ensayo fueron extremadamente altas. La ecuación de Chendong predijo en este caso valores negativos para el DP del papel, como se puede observar en la Figura 5.21.

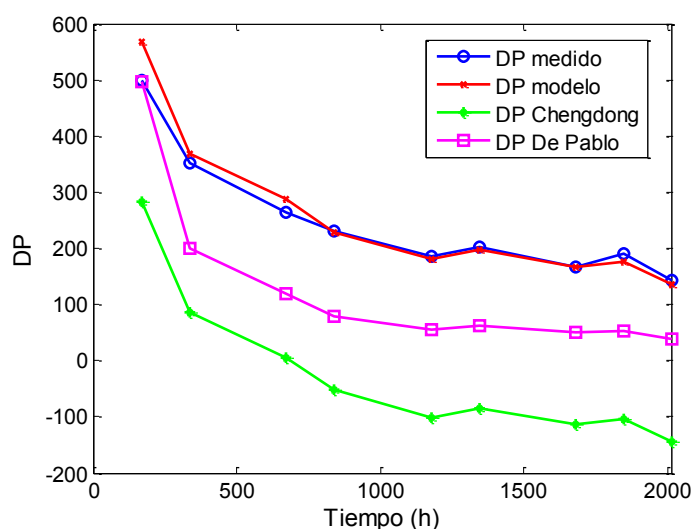


Figura 5.21 Validación del modelo propuesto para los especímenes envejecidos a 120 °C con HP 4.2 %.

5.6.3 Validación del modelo sobre datos no usados en el proceso de ajuste

Los datos de DP obtenidos en los ensayos de envejecimiento acelerado realizados a 130 y 110 °C también se estimaron usando el modelo propuesto. De nuevo las entradas al modelo fueron la concentración de 2FAL en el aceite y la humedad del papel. También en este caso se calcularon los valores de DP del papel empleando las ecuaciones propuestas por Chendong y por De Pablo (ecuaciones 5.7 y 5.9). La Tabla 5.4 muestra los errores cometidos por los tres modelos para cada uno de los casos simulados. Se debe señalar que el modelo propuesto es el que consigue unas estimaciones más próximas a las medidas en casi todos los casos analizados.

El modelo de De Pablo consigue una buena precisión al estimar la evolución del DP de los especímenes que se envejecieron con valores intermedios de humedad del papel (i.e. 2.5 %);

esto también se puede apreciar en la Tabla 5.3. Por su parte, el modelo de Chendong se comportó adecuadamente para papeles envejecidos con humedades del papel reducidas, en torno al 1 %. Probablemente, este hecho tiene relación con los contenidos de humedad de las muestras que usaron estos autores para los ensayos de envejecimiento de los que derivaron sus ecuaciones.

Se debe señalar, que ambos modelos se comportaron muy mal cuando la humedad de las muestras envejecidas era elevada. Por su parte, el modelo propuesto en esta tesis es capaz de calcular con precisión el DP en todos los casos analizados, con independencia de la humedad de las muestras de papel. Las figuras 5.22 y 5.23 muestran algunos de los casos simulados.

Tabla 5.4 Errores obtenidos al estimar el DP de las muestras envejecidas a 130 °C y 110 °C y con distintos grados de humedad usando las ecuaciones 5.4, 5.7 y 5.9.

<i>T</i> (°C)	<i>HP</i> (%)	<i>NMRS</i>		
		<i>Modelo propuesto</i>	<i>Chengdong</i>	<i>De Pablo</i>
130	0.8	0.21	0.23	0.38
	1.5	0.23	0.19	0.25
	2.1	0.16	0.21	0.07
110	0.8	0.14	0.26	0.35
	1.6	0.13	0.26	0.26
	2.2	0.23	0.28	0.15
	2.7	0.18	0.29	0.18

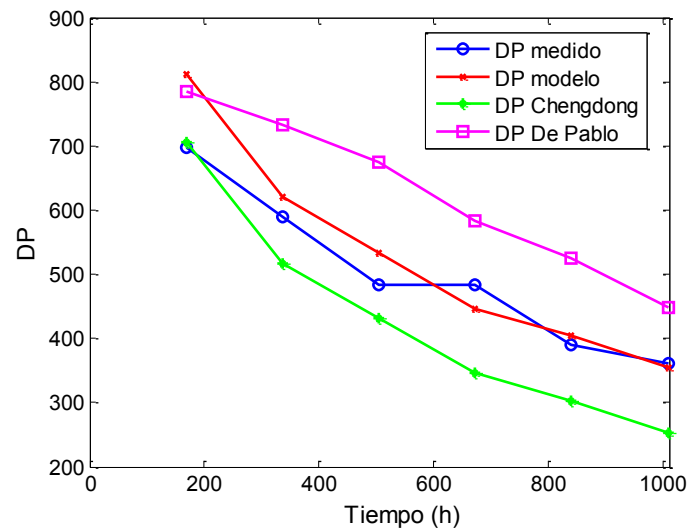


Figura 5.22 Validación del modelo para especímenes envejecidos a 130 °C y HP 1.2 %.

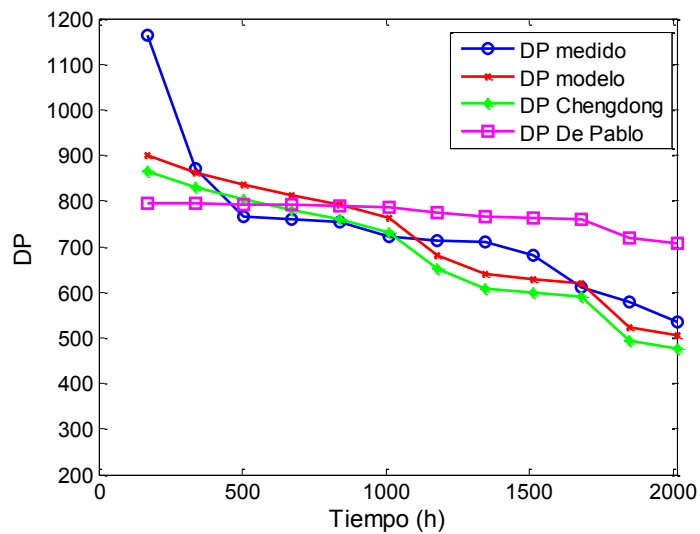


Figura 5.23 Validación del modelo para especímenes envejecidos a 110 °C y HP 0.8 %.

A la vista de los datos analizados en esta sección, se puede concluir que el modelo consigue una buena precisión en la estimación de la evolución del DP de los papeles aislantes envejecidos en el laboratorio, y que consigue mejorar la precisión de otros modelos publicados que no tienen en cuenta el efecto de la humedad en el envejecimiento.

Es importante señalar que en la actualidad hay técnicas que permiten conseguir una estimación fiable del contenido de humedad del aislamiento sólido, como son aquellas basadas en la medida de la respuesta dieléctrica en el dominio del tiempo o en el dominio de la frecuencia. También existen otras alternativas para estimar esta variable, como es el uso de sensores de humedad en el aceite combinados con modelos matemáticos o la estimación de la humedad del aislamiento sólido aplicando las curvas de equilibrio o siguiendo las recomendaciones de las normas [144], [145].

Por todo lo anterior, resulta claro que la aplicación del modelo propuesto al diagnóstico de un transformador en servicio no es mucho más complicada que la aplicación de los modelos propuestos por autores y que puede ser una herramienta complementaria a los mismo, que permita realizar una estimación del estado del aislamiento sólido del transformador a partir de la medida de la concentración de los compuestos furánicos en el aceite

Capítulo 6

Valores de referencia de compuestos furánicos en aceite de transformadores

En este capítulo se describe el estudio estadístico realizado a la base de datos de CEIS, la cual está constituida por los resultados de más de 28.000 baterías de análisis de aceites realizados a transformadores de potencia en servicio. El estudio está orientado a obtener los valores de referencia de los compuestos furánicos disueltos en aceite. Los resultados de este estudio ayudan a delimitar y complementar los modelos de envejecimiento y de generación de furanos presentados en los capítulos anteriores.

6.1 Objetivo del estudio estadístico

Las normas IEEE C57.104 e IEC 60599 [7], [8] aportan métodos de interpretación y valores de referencia para los gases disueltos en el aceite de los transformadores. Sin embargo, esas normas no incluyen recomendaciones para la interpretación de los resultados del contenido de furanos detectados.

Recientemente, el grupo de trabajo de CIGRE WG D1.01.13 publicó el informe “Furanic Compounds for Diagnosis” [17], [9], en el que se identifican algunas de las dificultades del análisis del estado del transformador en base a la medida de los compuestos furánicos en el aceite, y se dan recomendaciones para mejorar su potencial de uso. En este informe se establece la necesidad de crear bases de datos con los valores típicos de concentraciones de los compuestos furánicos para diferentes poblaciones de transformadores como uno de los principales objetivos en este campo.

Por todo lo anterior, se planteó llevar a cabo un estudio estadístico que involucrara el análisis de las concentraciones típicas de los compuestos furánicos disueltos en el aceite de los transformadores en servicio. El estudio estadístico buscó alcanzar los siguientes sub-objetivos:

- Determinar valores de referencia de concentraciones de compuestos furánicos que sean aplicables al parque de transformadores Español.
- Determinar los valores de referencia en función de los indicadores relacionados con el diseño, tiempo en servicio y el tipo de operación del transformador.
- Determinar los valores de referencia de las tasas de generación de furanos en transformadores.

Para realizar dicho estudio, se empleó la base de datos del laboratorio de aceites de la compañía CEIS, que contiene más de 28,000 registros de análisis de aceites de transformadores. Estos registros se obtuvieron entre los años 1993 y 2013, sobre 8,215 transformadores distintos. Los transformadores analizados son principalmente de respiración libre, y son propiedad de más de 100 compañías diferentes dedicadas a diversos sectores, como son la generación, transmisión y distribución de energía eléctrica, la industria, el transporte ferroviario etc.

En primer lugar se determinaron los percentiles 90 (alerta), 95 y 98 (alarma) de los principales compuestos furánicos: 5Hydroxymethyl-2Furfural (5HMF), 2Furfuraldehyde (2FAL), 2Acetylfuran (2ACF), y 5Methyl-2Furfural (5MEF).

Adicionalmente, dado que la presencia y la concentración de los distintos compuestos furánicos en el aceite de un transformador no dependen exclusivamente del su estado, sino también de las características del transformador, se realizó un análisis de los valores típicos del principal compuesto furánico, el 2FAL, distinguiendo entre distintas poblaciones de transformadores.

En el estudio realizado en la tesis se consideraron todos los criterios de análisis recomendados por CIGRE WG D1.01.13 [9]: edad, nivel de tensión, potencia nominal, sistema de refrigeración, tipo de transformador y motivo del análisis.

6.2 Valores de referencia del contenido de compuestos furánicos de la base de datos.

Como se ha indicado anteriormente, el estudio estadístico se realizó empleando la base de datos de aceites de la empresa CEIS, que en el momento de realizar el estudio contenía 28,597 registros. Algunos de estos registros no incluían el análisis de los compuestos furánicos, por lo que fueron descartados, quedando 18,280 registros para análisis. Todos estos registros incluían valores de concentración de compuestos furánicos en aceite así como otros marcadores, tales como las concentraciones de los gases disueltos y los análisis físico-químicos completos. Además incorporaban información adicional sobre los transformadores analizados, tales como su potencia nominal, tensión, edad, sistema de refrigeración etc.

Las determinaciones de la concentración de los compuestos furánicos 5HMF, 2FAL, 2ACF, y 5MEF se realizaron en el laboratorio de CEIS de acuerdo a la norma IEC 61198 [131] y se midieron en partes por millón (ppm).

Empleando todos los registros contenidos en la base de datos, se obtuvieron los valores de los percentiles 90, 95 y 98 de los compuestos 5HMF, 2FAL, 2ACF, y 5MEF. La Figura 6.1 y la Tabla 6.1 muestran los valores obtenidos. Como se puede observar, el 2FAL es el compuesto que aparece con mayor concentración, mientras que la concentración de los otros compuestos furánicos en la mayoría de los transformadores es casi nula.

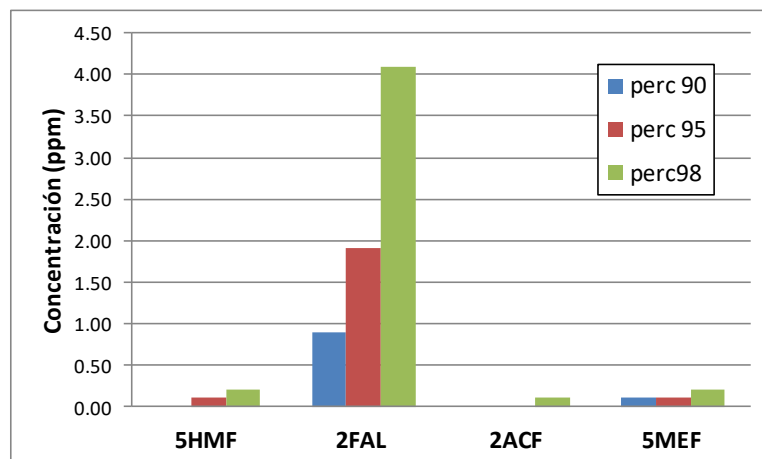


Figura 6.1 Percentil 90, 95 y 98 de 5HMF, 2FAL, 2ACF, y 5MEF calculado para una base datos de 18,280 registros

Tabla 6.1 Valor percentil de los componentes furánicos para una base de datos de 18,280 registros

Percentil	Concentración de furanos en aceite (ppm)			
	5HMF	2FAL	2ACF	5MEF
90	0.1	0.9	0	0.1
95	0.1	1.9	0	0.1
98	0.2	4.1	0.1	0.2

CIGRÉ también determinó los valores de los percentiles de 2FAL empleando una base de datos con 30,000 registros obtenidos por 12 laboratorios internacionales y que incluía análisis de equipos de compañías de América del Norte y del Sur, Europa y Asia [9]. La comparación de los valores calculados en la tesis y los propuestos por CIGRE [9] se muestra en la Figura 6.2. Como se puede observar, los valores son bastante similares, si bien el valor del percentil 98 obtenido en la tesis es significativamente mayor.

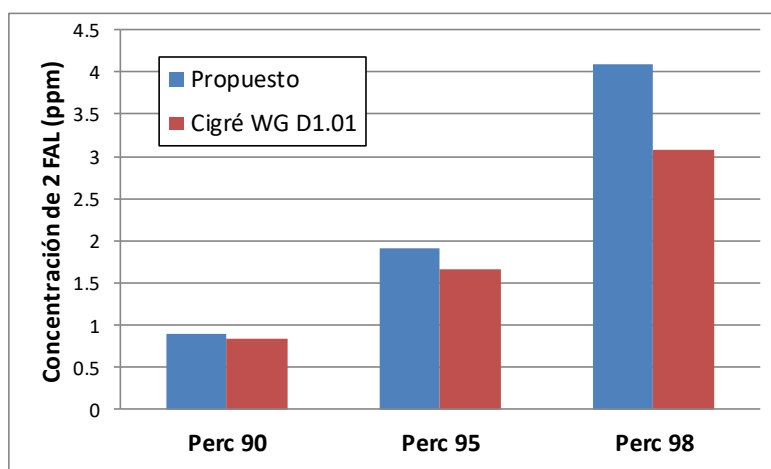
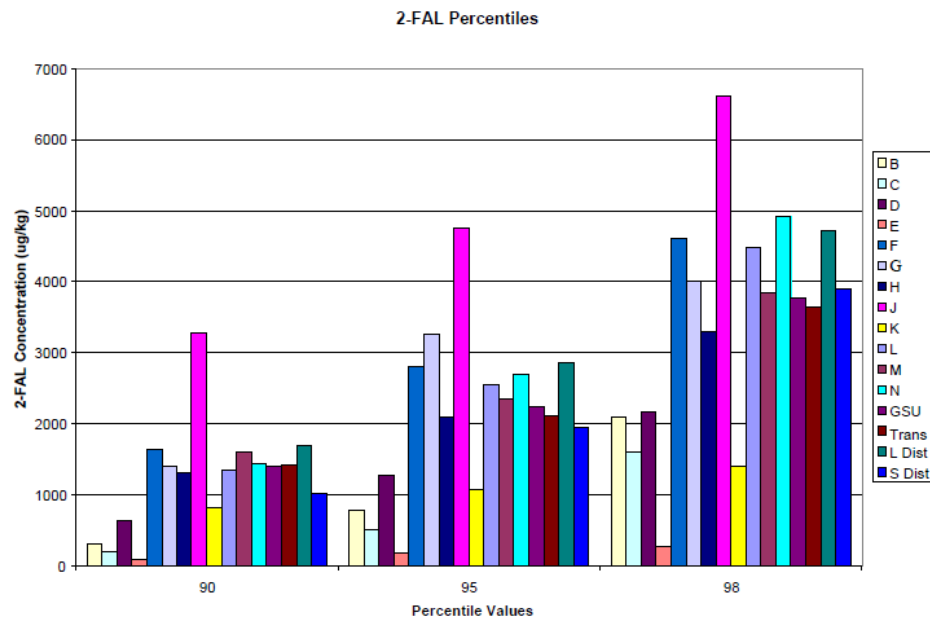


Figura 6.2 Los percentiles 90, 95 y 98 de 2FAL calculados por CIGRE versus valores calculados en este trabajo.

Además de los valores de percentiles mostrados en la Figura 6.2, el informe de CIGRÉ 494 [9] muestra los valores de los percentiles obtenidos al analizar las bases de datos de las distintas compañías que participaron en el estudio, ver Figura 6.3. Como se puede ver, aparecen diferencias importantes entre los valores obtenidos por los laboratorios. Cigré señala que los valores de referencia calculados para poblaciones de distintos países

podrían diferir debido a diferencias en el mantenimiento, prácticas de carga, diseño del transformador y temperatura ambiente características de cada país.

En España, y en general en Europa, la mayoría de los transformadores son de respiración libre. Por otra parte la amplia utilización de papel térmicamente mejorado en América y Asia podría también tener influencia en los niveles típicos de componentes furánicos obtenidos.



Typical concentrations of 2-FAL in ug/kg (ppb) in oil from various laboratories.
(B: USA, C: Canada, D: German, E: Thailand, F: Belgium, G: Poland, H: Portugal, J: Brazil, K: England,
L and N: Italy, M: Austria, GSU, Trans, L Dist, S Dist: IEC TC 10 WG 33)

Figura 6.3 Percentiles de 2FAL calculados por CIGRÉ[9] usando bases de datos de laboratorios y compañías de distintos países.

A la vista de estos resultados, CIGRE concluye que no es adecuado utilizar un valor universal para establecer los valores normales de 2FAL y propone dividir las bases de datos en subconjuntos que representen equipos similares en lo referido a la generación de 2FAL. El WG D1.01.13 admite que no fue capaz de realizar dicha subdivisión debido a la falta de información en los registros disponibles. En esta tesis sí ha sido posible llevar a cabo este estudio tal y como se muestra en las secciones siguientes.

6.3 Determinación de los valores percentiles de 2FAL para diferentes poblaciones

6.3.1 Categorías incluidas en el análisis

Como se ha comentado anteriormente, los valores típicos de contenido de furanos en el aceite dependen de las características del transformador y de su modo de operación. Para llevar a cabo una evaluación estadística que obtenga valores de referencia fiables, se deben considerar diferentes poblaciones de transformadores [9]. El grupo de trabajo de CIGRE D1.01.13 señaló la necesidad de obtener valores típicos para diferentes poblaciones de transformadores, teniendo en cuenta los siguientes factores:

- Tipo de transformador
- Tipo de aceite
- Tipo de sistema de preservación de aceite
- Tipo de sistema de refrigeración

Adicionalmente, en [17] se señalan otros factores que podrían tener una mayor influencia en el envejecimiento de la celulosa, como son:

- Aspectos térmicos
- Agentes de aceleración del envejecimiento en contacto con la celulosa (como son la humedad y el oxígeno)
- Características de diseño
- Procesos de reacondicionamiento del aceite
- Tipo de papel Kraft utilizado para el aislaminento de los devanados.

Finalmente, el informe del grupo de trabajo de Cigré señala que es importante considerar el motivo del análisis, dividiendo los datos en análisis de rutina de los transformadores y los datos de transformadores sospechos de comportamiento anormal. Desafortunadamente, la tarea no pudo ser realizada por el WG D1.01.13, ya que no se incluyó información suficiente en los registros para hacer la clasificación [9].

En el estudio estadístico realizado en esta tesis se ha llevado a cabo un análisis de percentiles dividiendo la base de 18,280 registros disponible en las siguientes categorías:

- Edad del transformador
- Potencia nominal

- Tensión nominal
- Aplicación del transformador
- Modo de refrigeración
- Motivo del análisis

Para acotar la validez de los valores de referencia propuestos, se deberían resaltar dos aspectos importantes que tienen que ver con las características constructivas típicas de los transformadores en España:

- Aproximadamente un 98% de los transformadores incluidos en la base de datos son de respiración libre, ya que es el sistema más comunmente usado en España.

Todos los transformadores incluidos en el estudio están aislados con papel Kraft sin tratar y aceite mineral no inhibido.

6.3.2 Clasificación de los transformadores de la base de datos de acuerdo al número de años en servicio.

En primer lugar, se han dividido los registros disponibles en poblaciones de acuerdo al número de años en servicio de los transformadores (en adelante “edad”) en el momento de realizar el análisis, considerando intervalos de cinco años.

El número de registros disponibles dentro de cada categoría se muestra en la Tabla 6.2. Es interesante notar que los datos están homogéneamente distribuidos en los diferentes rangos de edad entre 0 y 30 años. Se debería señalar que el 25% de los registros de la base de datos corresponde a transformadores de más de 30 años.

Se han calculado los percentiles 90, 95 y 98 de 2FAL usando los datos correspondientes a los transformadores dentro de cada rango de edad. Los percentiles resultantes se muestran en la Tabla 6.2 y en la Figura 6.4. Como se puede ver, el valor de concentración de 2FAL del percentil 98 aumenta mucho para transformadores de más de 40 años.

Tabla 6.2 Rangos de edad considerados en el estudio, número de registros disponibles en cada categoría y percentil 2FAL como una función de la edad de un transformador.

Edad del transformador	Número de transformadores	Porcentaje (%)	2FAL (ppm)		
			Percentil 90	Percentil 95	Percentil 98
0-10 años	4622	25.28	0.2	0.4	0.9
11-20 años	4528	24.77	0.7	1.7	3.7
21-30 años	4517	24.71	1.1	2	4.3
31-40 años	3540	19.37	1.8	3.4	6.1
>40 años	1006	5.50	2.8	6.9	26.5
Desconocido	67	0.37	-	-	-

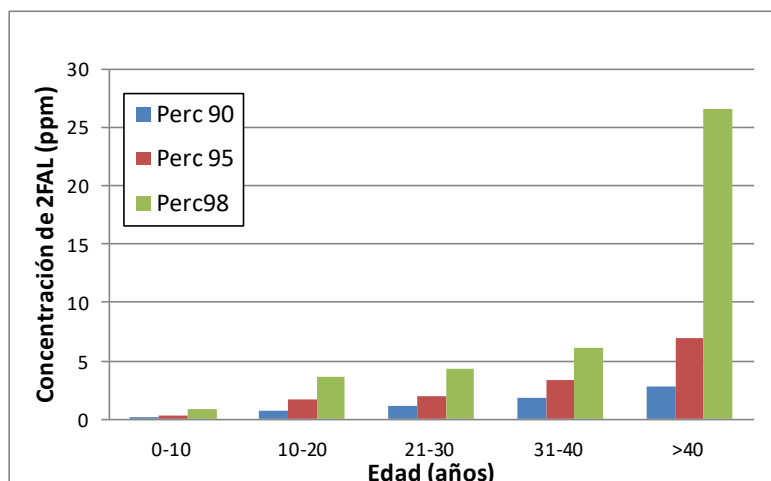


Figura 6.4 Percentil 2FAL como una función de la edad de un transformador

6.3.3 Clasificación por sistema de refrigeración

La tasa de generación de 2FAL está muy relacionada con la temperatura alcanzada por los aislamientos sólidos del transformador, que a su vez depende del sistema de refrigeración del mismo. El grupo de trabajo de CIGRE WG D1.01.13,[9], [17] recomienda calcular el valor típico 2FAL para los transformadores con diferentes sistemas de refrigeración.

La base de datos se dividió en categorías de acuerdo al sistema de refrigeración de los transformadores. Las categorías consideradas y el número de registros dentro de cada categoría se muestran en la Tabla 6.3.

Los percentiles de 2FAL calculados para cada categoría se muestran en la Tabla 6.3 y en la Figura 6.5. Como se puede observar, los sistemas de refrigeración más eficientes son los que muestran contenidos de furanos inferiores. En el otro extremo, los transformadores con refrigeración ONAN son muestran las mayores concentraciones de 2FAL. Parece claro que estas diferencias pudieran deberse a que el sistema de refrigeración ONAN presenta una menor capacidad de refrigeración de aquellas partes de los devanados sometidos a altas temperaturas o a puntos calientes, y por lo tanto, la generación de furanos es más alta para estos tipos de refrigeración.

Tabla 6.3 Número de registros disponibles de transformadores con diferentes modos de enfriamiento, y percentil 2FAL por cada modo.

Sistema de refrigeración	Número de transformadores	Porcentaje (%)	2FAL (ppm)		
			Percentil 90	Percentil 95	Percentil 98
ONAN	6194	33.88	1.3	2.9	7.4
ONAN /ONAF	9382	51.32	0.7	1.6	3.3
OFAF/OFWF	2098	11.48	0.4	0.8	1.6
ODAF/ODWF	17	0.09	0.2	0.2	0.3
Desconocido	589	3.22	-	-	-

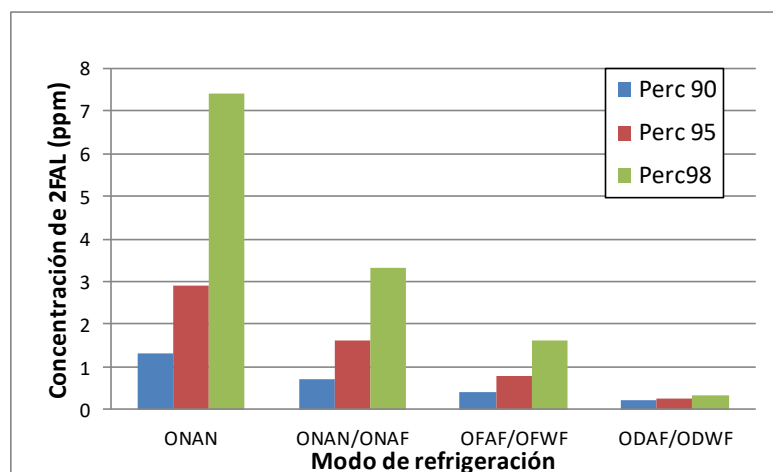


Figura 6.5 Percentil 90, 95 y 98 de 2FAL para los transformadores con diferentes sistemas de refrigeración.

6.3.4 Clasificación por potencia y voltaje

La base de datos se dividió de acuerdo a la potencia y a la tensión nominal de los transformadores. Las categorías consideradas en cada caso se muestran en la Tablas 6.4 y 6.5, incluyendo el número de registros disponibles dentro de las diferentes categorías.

Tabla 6.4 Valores de potencia nominal considerados en el estudio, número de registros disponibles en cada categoría y percentiles de 2FAL obtenidos

Potencia nominal (MVA)	Número de transformadores	Porcentaje(%)	2FAL (ppm)		
			Percentil 90	Percentil 95	Percentil 98
MVA≤5	5691	31.13	1.3	2.6	6.3
5<MVA≤25	4137	22.63	1.7	3.6	5.8
25<MVA≤100	3524	19.28	0.5	0.8	1.7
100<MVA≤250	3591	19.64	0.3	0.6	1.6
MVA>250	1337	7.31	0.2	0.4	0.8

Tabla 6.5 Valores de tensión máxima nominal considerados para el estudio, número de registros disponibles en cada categoría y percentiles de 2FAL obtenidos.

Tensión nominal (kV)	Número de transformadores	Porcentaje(%)	2FAL (ppm)		
			Percentil 90	Percentil 95	Percentil 98
kV≤20	4499	24.61	1.3	2.5	7.4
20<kV≤66	6147	33.63	1.4	3.1	5.5
66<kV≤132	1412	7.72	0.5	0.7	1.9
132<kV≤220	1276	6.98	0.5	1.1	1.7
kV>220 kV	4922	26.93	0.3	0.6	1.5
Desconocido	25	0.14	-	-	-

Los percentiles 2FAL fueron calculados para cada categoría obteniendo los resultados mostrados en las Tablas 6.4 y 6.5 y en las figuras 6.6 y 6.7.

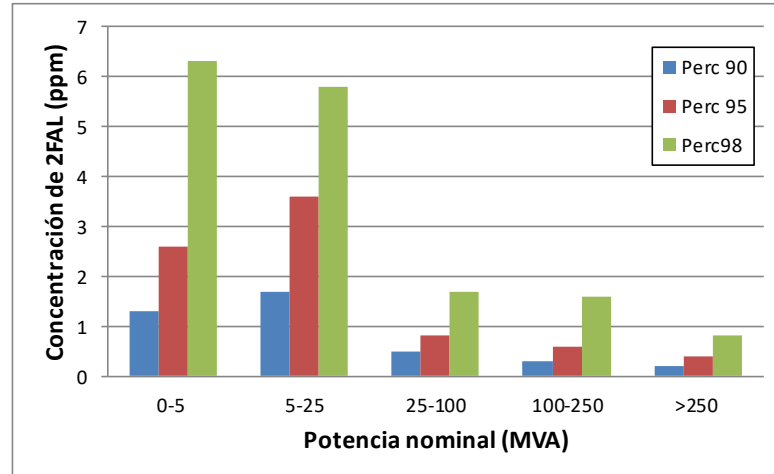


Figura 6.6 Percentiles 90, 95 y 98 de 2FAL como función de la potencia asignada del transformador .

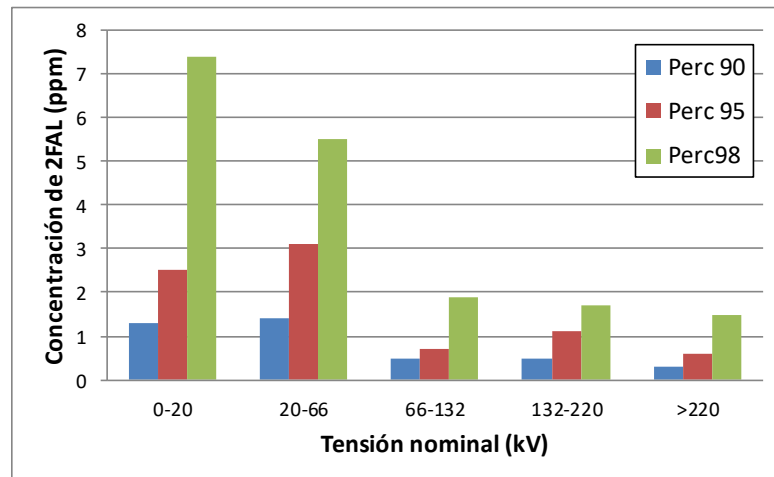


Figura 6.7 Percentiles 90, 95 y 98 de 2FAL como función del voltaje nominal del transformador.

Observando las figuras anteriores, resulta evidente que los valores típicos de 2FAL son más elevados para los transformadores con potencia y tensión nominal más bajos. En concreto, los valores más altos se localizan en los transformadores con potencia nominal inferior a 25 MVA y tensión nominal por debajo de 66 kV. Para comprender estos resultados, se llevó a cabo un estudio adicional dividiendo la base de datos en categorías de acuerdo a la clasificación por potencia nominal y a la edad de los transformadores. Los resultados del análisis se resumen en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6 Percentil 2FAL calculados en función de la potencia del transformador y de su edad.

Del transformador y de la edad 2FAL (ppm)			
Potencia nominal (MVA)	Percentil 90	Percentil 90	Percentil 98
EDAD 0-10 yrs.			
MVA<5	0.3	0.8	1.7
5<MVA≤25	0.2	0.5	1.2
25<MVA≤100	0.2	0.4	0.7
100<MVA≤250	0.1	0.1	0.2
MVA>250	0.1	0.1	0.2
EDAD 10-20 yrs.			
MVA<5	1.1	2.5	5.0
5<MVA≤25	1.1	2.7	4.2
25<MVA≤100	0.4	1	2.0
100<MVA≤250	0.2	1.0	1.7
MVA>250	0.1	0.2	0.4
EDAD DEL TRANSFORMADOR 20-30 yrs.			
MVA<5	1	1.8	3.3
5<MVA≤25	2.4	4.6	8.2
25<MVA≤100	0.6	0.9	2.2
100<MVA≤250	0.5	1.0	2.1
MVA>250	0.3	0.4	0.6

Se debe resaltar también que el sistema de refrigeración de un transformador está relacionado con su clasificación de potencia, los transformadores de potencias inferiores a los 40 MVA son principalmente transformadores ONAN. Por lo tanto, los valores típicos más altos de los percentiles 2FAL de los transformadores de baja potencia y de los de tipo de refrigeración ONAN no son sucesos del todo independientes.

La comparación de las diferentes poblaciones, también demuestra la influencia de las prácticas de mantenimiento de los transformadores de potencia en en la tasa de degradación del aislamiento sólido, y en consecuencia en la presencia de 2FAL en aceite. Los transformadores con mayores potencias están sujetos a programas de mantenimiento más rigurosos que los transformadores pequeños, por lo que el percentil 90 de estos transformadores se eleva mucho más con la edad del transformador que el de los transformadores de baja potencia.

6.3.5 Clasificación por tipo de transformador

El grupo de trabajo de CIGRE WGD1.01.13 [9], también ha resaltado la importancia de clasificar los transformadores de acuerdo a su uso. Los modos de operación y los perfiles de carga típicos son muy diferentes dependiendo de la aplicación del transformador. Además existen diferencias de diseño importantes entre estos transformadores.

Los transformadores de la base de datos se han dividido en 6 categorías de acuerdo a su uso: transporte, distribución, generación, generación renovable, tracción ferroviaria y transformadores industriales. Los transformadores industriales también se han dividido en dos grupos de acuerdo a su potencia nominal. El número de registros y los valores del percentil de 2FAL obtenidos se muestran en la Tabla 6.7.

Debido a que el número de transformadores de distribución de los que se disponía en la base de datos era muy escaso, y con el fin de obtener una imagen más completa del contenido de 2FAL en los transformadores de diferentes áreas industriales, la base de datos original se completó con 602 registros de análisis de aceite proporcionados por una empresa de distribución de energía. Los valores de los percentiles se calcularon incluyendo todos los datos disponibles.

Tabla 6.7 Número de registros disponibles de las diferentes aplicaciones de los transformadores y percentiles 2FAL.

Aplicación del transformador		Número de transformadores	Porcentaje (%)	2FAL (ppm)		
				Percentil 90	Percentil 95	Percentil 98
Transmisión		3107	17.00	0.4	0.7	1.7
Distribución*		69 + 602	0.38	0.8	1.5	3.0
Generación		5349	29.26	0.5	1	2
Generación Renovable		45	0.25	3.5	4	4.1
Tracción ferroviaria		416	2.27	0.6	0.9	1.3
Industrial	MVA < 10	4715	25.79	1.9	4	8.3
	MVA > 10	4366	23.88	1	2.3	4.9
	Total	9081	49.68	1.5	3.2	6.5
Otros y desconocidos		213	1.17	-	-	-

La Tabla 6.7 y la Figura 6.8 muestran los percentiles 2FAL para cada categoría analizada. Como se puede ver, los transformadores de las compañías de transporte de energía presentan los contenidos de furanos más bajos. Esto se debe a la existencia de mejores prácticas de mantenimiento y a la redundancia aplicada al diseño de este tipo de sistemas. Cuando la importancia estratégica de un transformador es más alta para el sistema, se observa que el contenido de furanos es más bajo. En el lado opuesto, están los transformadores industriales, especialmente aquellos de más baja potencia, donde las políticas de mantenimiento son normalmente menos exigentes y por tanto el envejecimiento del aislamiento sólido es probablemente mayor.

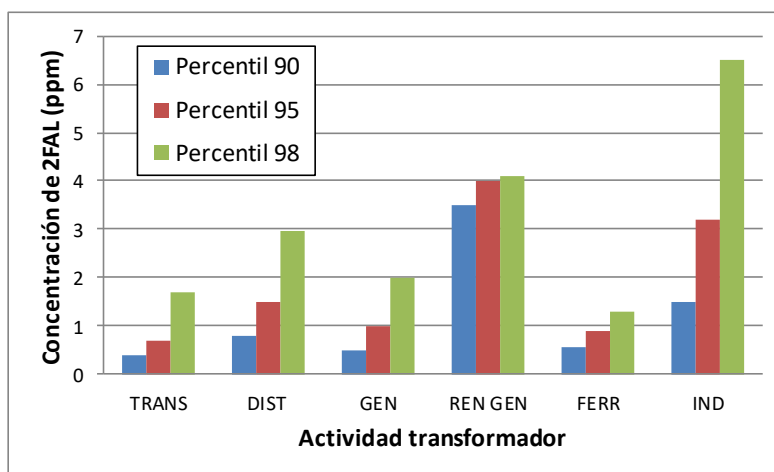


Figura 6.8 Percentiles 90, 95 y 98 de 2FAL calculados para las distintas aplicaciones del transformador.

6.3.6 Clasificación por motivo del análisis

Finalmente la población de la base de datos se dividió de acuerdo al motivo por el que se realizaron los análisis. Las categorías consideradas fueron: revisión periódica, fallo del transformador, alarma y/o disparo del relé Buchholz y análisis previos a la puesta en servicio del transformador.

El número de registros disponible dentro de cada categoría se muestra en la Tabla 6.8. Desafortunadamente, la mayor parte de los registros en la base de datos no incluyen información relacionada con el motivo del análisis, por lo que algunos de los percentiles mostrados en la tabla fueron calculados usando un bajo número de registros.

Tabla 6.8 Número de registros disponibles para cada tipo de análisis y valores del percentil de 2FAL calculados.

Motivo de análisis	Número de transformadores	Porcentaje (%)	2FAL (ppm)		
			Percentil 90	Percentil 95	Percentil 98
Análisis de rutina	8841	48.36	0.9	1.8	3.9
Fallo	82	0.45	1.8	1.9	2.0
Disparo deBuchholz	100	0.55	0.9	1.7	2.1
Puesta en servicio	16	0.10	0	0	0
Desconocido	9241	50.55	-	-	-

Los valores de los percentiles se pueden ver en la Tabla 6.8 y en la Figura 6.9. Como era de esperar, no se encontró 2FAL en los transformadores durante su puesta en servicio. Por otro lado, aunque el valor más alto del percentil 90 aparece en los transformadores en los que el motivo del análisis fue un fallo, los valores de los percentiles 95 y 98 de esos transformadores no fueron excesivamente altos. Los mayores niveles de 2FAL (percentil 95 y 98) aparecen en el caso de revisiones rutinarias.

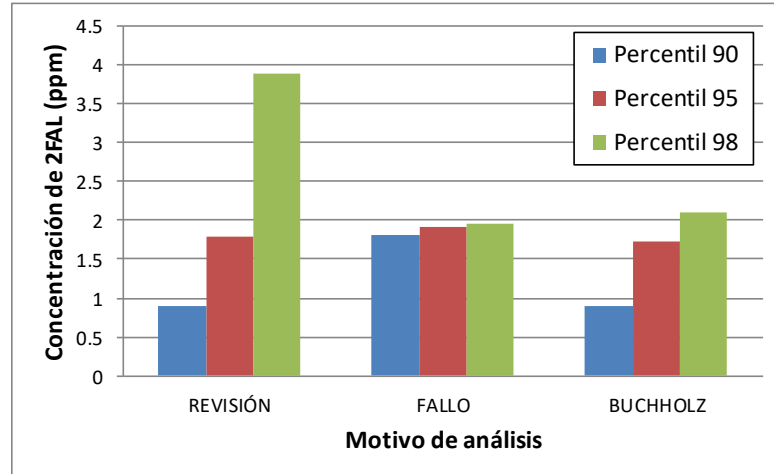


Figura 6.9 Percentil 90, 95 y 98 de 2 FAL en función del motivo del análisis.

6.4 Tasa de generación o crecimiento del 2FAL en el aceite.

Generalmente, el diagnóstico del contenido de 2FAL detectado en los análisis de rutina se basa en la comparación de los resultados obtenidos con los valores de referencia establecidos como normales (P90). Sin embargo, para un correcto diagnóstico también debe analizarse la tendencia o ritmo de crecimiento del compuesto furánico objeto de atención, por si este fuera indicativo de un deterioro acelerado en el papel. Por esta razón, se ha considerado necesario llevar a cabo un estudio que analizara la tasa de crecimiento de la concentración de 2FAL utilizando los registros incluidos en la base de datos.

En dicho estudio se calcularon los percentiles de las tasas de crecimiento de 2FAL de todos los transformadores de la base de datos y se obtuvieron también las tasas de crecimiento dividiendo la base de datos en categorías.

6.4.1 Procedimiento de cálculo para determinar la tasa de crecimiento.

A día de hoy no existen recomendaciones a cerca de cómo realizar el cálculo de las tasas de crecimiento típicas de los gases y los furanos en el aceite del transformador en las normas o guías relacionadas con el mantenimiento de los transformadores. Por ello, se definió una metodología de cálculo que garantizara la fiabilidad de los valores obtenidos.

En primer lugar se realizó un filtrado de la base de datos, de manera que se seleccionaran aquellos transformadores que:

1. Hubieran estado más de un año de servicio.
2. Dispusieran de al menos 4 registros de 2FAL en su histórico.

Después de aplicar el primer filtrado, quedaron 17.746 registros, de 3.778 transformadores pertenecientes a 154 compañías. Posteriormente se aplicó el segundo filtro y quedaron 13.398 registros correspondientes a 1.253 transformadores de 68 compañías.

Se consideraron dos casos diferentes para obtener la tasa de crecimiento:

- a) Cuando todos los valores de 2FAL registrados para un transformador particular son más bajos o iguales a 0,2 ppm, la tasa de crecimiento obtenido será el máximo valor de 2FAL dividido por la edad del transformador.
- b) Para transformadores que tuvieran al menos uno de los registros 2FAL más altos que 0,2 ppm, se calculó su tasa de crecimiento[146].

Se debe resaltar que 53 de los 1.253 transformadores (lo que corresponde a un 4,2%) se habían sometido a un tratamiento o acondicionamiento de aceite dentro del período analizado. Además, solamente 22 transformadores (un 1,8% del total) excedieron el umbral de 8 ppm de 2FAL. Cuando los valores de 2FAL excedieron este umbral, se consideró que había ocurrido un fallo interno en el transformador.

6.4.2 Tasa de crecimiento general

La Tabla 6.9 muestra los percentiles 90, 95 y 98 de la tasa de crecimiento de 2FAL expresados en ppm/año y calculados de acuerdo al procedimiento descrito en la sección anterior.

Como se puede observar, el percentil 90 está alrededor de 0,1 ppm/año, lo que significa un contenido de 2FAL de 3-4 ppm después de 30-40 años de servicio. Esta tasa de generación general debería considerarse como la máxima asociada a un envejecimiento normal.

Tabla 6.9 Principales percentiles de tasa de crecimiento 2FAL.

<i>Percentil</i>	<i>ppm/año</i>
90	0.10
95	0.25
98	0.52

6.4.3 Tasa de crecimiento para diferentes edades de la población

Como se describió en el Capítulo 2 de la tesis, algunos autores han propuesto modelos para estimar el grado de polimerización (DP) del aislamiento del transformador

en base al contenido de 2FAL. En la mayoría de los modelos, se considera una relación logarítmica entre DP y la concentración de 2FAL en aceite, lo cual significaría que la generación de 2FAL es más abrupta durante la última parte de la vida del aislamiento [9], [65], [104].

Para estudiar la dependencia de la tasa de generación de 2FAL con la edad del transformador, la base de datos se dividió en poblaciones de acuerdo a la edad de los equipos. Se debe notar que los registros disponibles para cada transformador corresponden a diferentes fechas de análisis (y por lo tanto distintas edades del transformador), por ello, dado que la tasa de crecimiento depende de la edad del transformador, es posible calcular varias tasas de crecimiento para un mismo equipo.

La distribución de los datos de acuerdo a la edad del transformador se muestra en la Figura 6.10, y la dependencia de las tasas de generación de furanos con la edad del equipo se muestran en la Tabla 6.10.

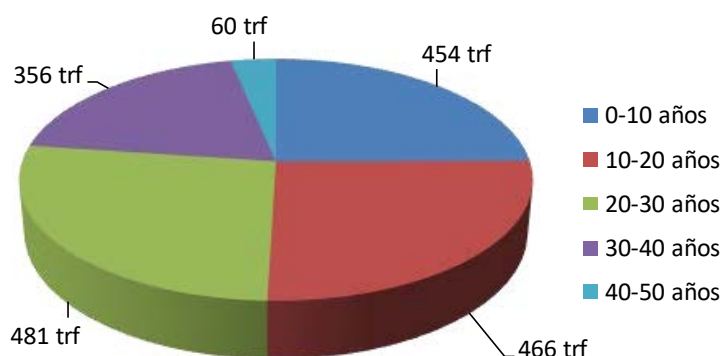


Figura 6.10 Distribución de los registros de acuerdo a la edad del transformador.

Tabla 6.10 Tasa de crecimiento de la concentración de 2FAL (ppm/año) calculada en función de la edad del transformador.

Percentil	0-10 años	10-20 años	20-30 años	30-40 años	40-50 años
90	0.05	0.11	0.13	0.19	0.14
95	0.11	0.25	0.24	0.36	1.10
98	0.26	0.59	0.52	0.60	2.21

En base a los resultados obtenidos, se puede sugerir como máxima tasa de crecimiento normal (P90) del 2FAL, distintos valores en función de la edad y tipo de refrigeración o potencia del equipo, para un funcionamiento normal, ver Tabla 6.11.

Tabla 6.11 Valor sugerido de tasa de crecimiento normal (ppm/año) para 2FAL en función de la edad y potencia del transformador.

Tasa de crecimiento 2FAL (ppm/año)	0-10 años	10-20 años	20-50 años	<60MVA	>60 MVA
50% de P90	0,025	0,05	0,075	0,1	0,05
Máxima tasa de crecimiento (P90)	0.05	0,10	0.15	0.2	0.1

En resumen y de carácter general, la tasa media normal de crecimiento de 2FAL (ppm/año) se puede sugerir en torno a los 0,05 ppm de 2FAL/año, reduciéndose a la mitad para transformadores de potencia superior a los 60MVA.

Para determinar si la tasa de crecimiento depende significativamente del propietario del transformador, y por lo tanto del tipo de transformador y de los protocolos de mantenimiento aplicados a ellos, como sugiere CIGRE [9], se estudiaron las tasas de crecimiento de 2FAL de los transformadores de una compañía particular.

Los datos de 241 transformadores pertenecientes a la Compañía X se analizaron, determinando los valores de referencia de los radios de crecimiento del 2FAL para poblaciones de diferentes edades. Los valores obtenidos y los números de los transformadores de cada grupo utilizados para hacer los cálculos se muestran en la Tabla 6.12.

La compañía X se dedica a la generación de energía, y, por lo tanto, los transformadores incluidos en el estudio son grandes unidades que están sujetas a programas de mantenimiento exhaustivos. Estos programas incluyen el cumplimiento de un análisis de análisis de aceite completo (incluyendo físico-químicos, gases disueltos y compuestos furánicos) al menos una vez al año, y ensayos más frecuentes y operaciones de mantenimiento más a profundas si se encuentran resultados anormales. En el caso de transformadores de plantas de energía nuclear, que están también incluidas en la población seleccionada, los programas de mantenimiento son incluso más exigentes, siendo el análisis de aceite mensual o trimestral.

Comparando las Tablas 6.10 y 6.12, se puede ver que las tasas de crecimiento de la concentración de 2FAL para los transformadores de la Compañía X son hasta 15 veces más pequeños que los calculados para toda la base de datos, probablemente como consecuencia de un mejor programa de mantenimiento de los equipos.

Tabla 6.12 Tasa de crecimiento de 2FAL (ppm/año) en función de la edad del transformador para la Compañía X, y número de registros utilizados para el cálculo.

	0-10 años	10-20 años	20-30 años	30-40 años	40-50 años	>50 años
Percentil 90	0.01	0.01	0.04	0.07	0.03	0.03
Percentil 95	0.02	0.03	0.07	0.14	0.04	0.05
Percentil 98	0.02	0.04	0.22	0.23	0.41	0.09
Número de transformadores	109	68	71	75	28	241

6.5 Conclusiones

Como conclusiones al estudio estadístico se deben resaltar los siguientes puntos:

- Los resultados mostraron una significativa influencia de la edad del transformador
- Factores como clasificación de potencia y voltaje tienen una influencia debido a los diferentes ratios de aceite/papel entre los transformadores y mejores programas de mantenimiento para grandes transformadores.
- La edad de transformador tiene una gran influencia en la presencia de 2FAL en el aceite y en su tasa de crecimiento.
- También la calidad del programa de mantenimiento y las características de los transformadores parecen tener una importancia los valores de referencia y en el ratio de crecimiento de 2FAL.

- La tasa de crecimiento normal para el 2FAL esta comprendida entre 0,01ppm/año y 0,05ppm/año para la primera mitad de la vida del equipo, duplicándose para la etapa restante.

|Capítulo 7

Sistema de diagnóstico del papel

En este capítulo se propone un método de evaluación de la degradación del papel, basado en la combinación de técnicas que podría ser útil para extraer información más fiable sobre la pérdida de vida de un transformador empleando distintos marcadores, pero principalmente en base al estudio de los compuestos furánicos disueltos en el aceite.

7.1 Sistema propuesto

El sistema de diagnóstico propuesto se compone de tres etapas. La primera de ellas está relacionada con la recopilación de la información del transformador y de los resultados del análisis de control y/o monitorización realizados.

La segunda etapa está relacionada con el análisis de la información y la componen los distintos modelos y estudios realizados durante el desarrollo de la tesis. Estos son el modelo de estimación de vida remanente (capítulo 4), los modelos de determinación del grado de polimerización (capítulo 5) y la determinación de los valores de referencia para el contenido de furanos (capítulo 6).

La última y tercera etapa está relacionada a la presentación de los resultados y la determinación del diagnóstico del estado del transformador, ver Figura 7.1.

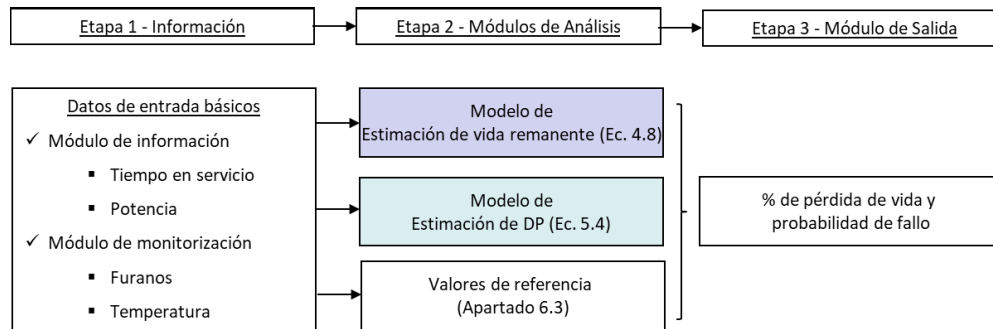


Figura 7.1 Sistema de diagnóstico de envejecimiento y estado del papel.

7.2 Módulos de análisis

Los módulos de análisis y estudios a aplicar en el sistema de diagnóstico dependen de la información que se disponga. En el caso de este trabajo, el aporte al diagnóstico del estado del envejecimiento de los transformadores, se centra en el 2FAL como indicador del envejecimiento, si bien es sabido que existen otros indicadores relacionados como lo los gases disueltos.

Por tanto, el método de diagnóstico propuesto se basa en el análisis de los siguientes módulos de estimación y comparación:

Módulo de estimación de la vida remanente

El propósito de este módulo es que a partir del DP estimado se puede calcular el tiempo de vida estimado ante unas condiciones de operación determinadas. El modelo propuesto en el Capítulo 4 (ecuación 4.8 y figura 4.26) habría que complementarlo con un modelo térmico que estimara la temperatura del punto más caliente del devanado. La estimación se podría realizar considerando la temperatura del aceite en la parte superior del aceite o mediante otros modelos a partir del grado de carga del equipo la carga.

Módulo de estimación del grado de polimerización

El propósito de este módulo es que a partir de los resultados de 2FAL contenidos en el aceite se pueda estimar el grado de polimerización del papel en el punto más caliente del transformador. El modelo propuesto en el Capítulo 5 (ecuación 5.4) se podría complementar con otros para la estimación del contenido de humedad en el papel. La estimación de la humedad podría calcularse por asociación con el tiempo en servicio, por

evaluación del porcentaje de saturación del agua en el aceite, o a través de ensayos eléctricos en el transformador.

Módulo de comparación con los valores de referencia

El propósito de este módulo es comparar los resultados obtenidos en los análisis de control con los valores de referencia de 2FAL de equipos de similares características (ver apartado 6.2). Además de ello, permite comparar las tasas de crecimiento del 2FAL para determinar si el aislamiento está sometido a un proceso de envejecimiento normal o acelerado (ver apartado 6.3).

Este módulo se puede complementar con otro de comparación relativo a la evaluación del estado del papel basada en el análisis del contenido de gases disueltos, fundamentalmente en la evolución de los óxidos de carbono (CO y CO₂).

7.3 Módulos de análisis complementarios

Como se comentó anteriormente, otros módulos de análisis que se pueden implementar al sistema de diagnóstico dependerán de la información que se disponga. En transformadores de generación y transmisión de energía es habitual contar con una gran cantidad de información de interés para la evaluación del envejecimiento del equipo, ver Figura 7.2

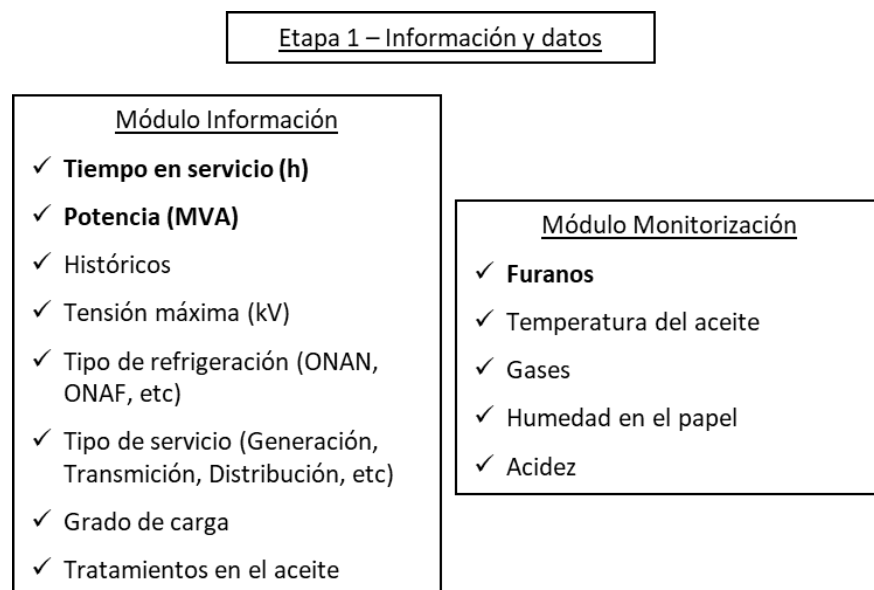


Figura 7.2 Etapa 1-Información y datos complementarios.

Con esta información el módulo de análisis podría considerar además otros modelos de análisis, comparación y/o determinación del tipo de defecto interno, ver Figura 7.3.

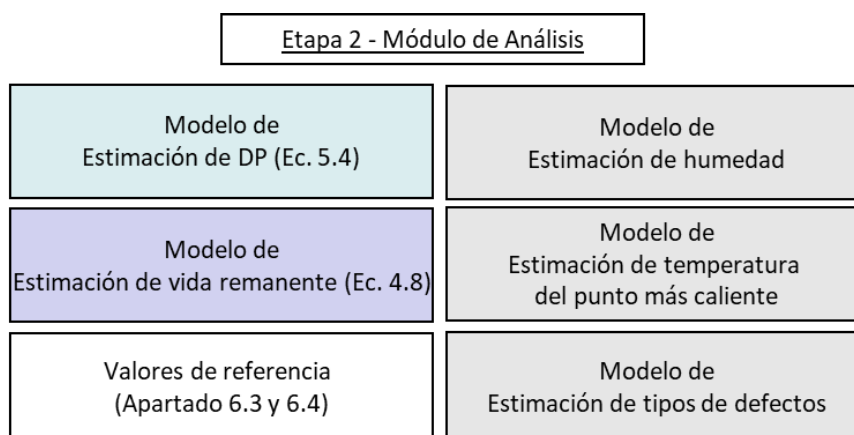


Figura 7.3 Etapa 2-Módulos de análisis complementarios

7.4 Procedimiento de estimación del envejecimiento del papel

El procedimiento para la estimación del estado de la degradación del papel se basa en el esquema mostrado en la Figura 7.1.

El grado de incertidumbre de la estimación está relacionada a la calidad de la información que se tiene del transformador, es por ello que en la primera etapa del diagnóstico, durante la recolección de información, se deberá tener especial cautela con aquellos transformadores sometidos a procesos de rebobinados, tratamientos de regeneración, desgasificación y/o filtrado del aceite o con síntomas de defectos internos.

Se definen como parámetros de entradas básicos:

- ✓ La potencia del equipo (MVA)
- ✓ El tiempo en servicio (años) y
- ✓ El contenido de 2FAL disuelto en aceite en ppm

En la siguiente etapa de análisis, se procede a calcular el grado de polimerización del papel a partir del contenido en furanos (ecuación 5.4) y a comparar los resultados obtenidos de 2FAL con los valores de referencia de la respectiva población. Del primer análisis se obtendrá la vida remanente del papel y del segundo la probabilidad de fallo del equipo.

En la siguiente etapa de análisis, se procede a calcular el grado de polimerización del papel a partir del contenido en furanos (ecuación 5.4) y a comparar los resultados obtenidos de 2FAL con los valores de referencia de la respectiva población. Del primer análisis se obtendrá la vida remanente del papel y del segundo la probabilidad de fallo del equipo, ver Figura 7.4.

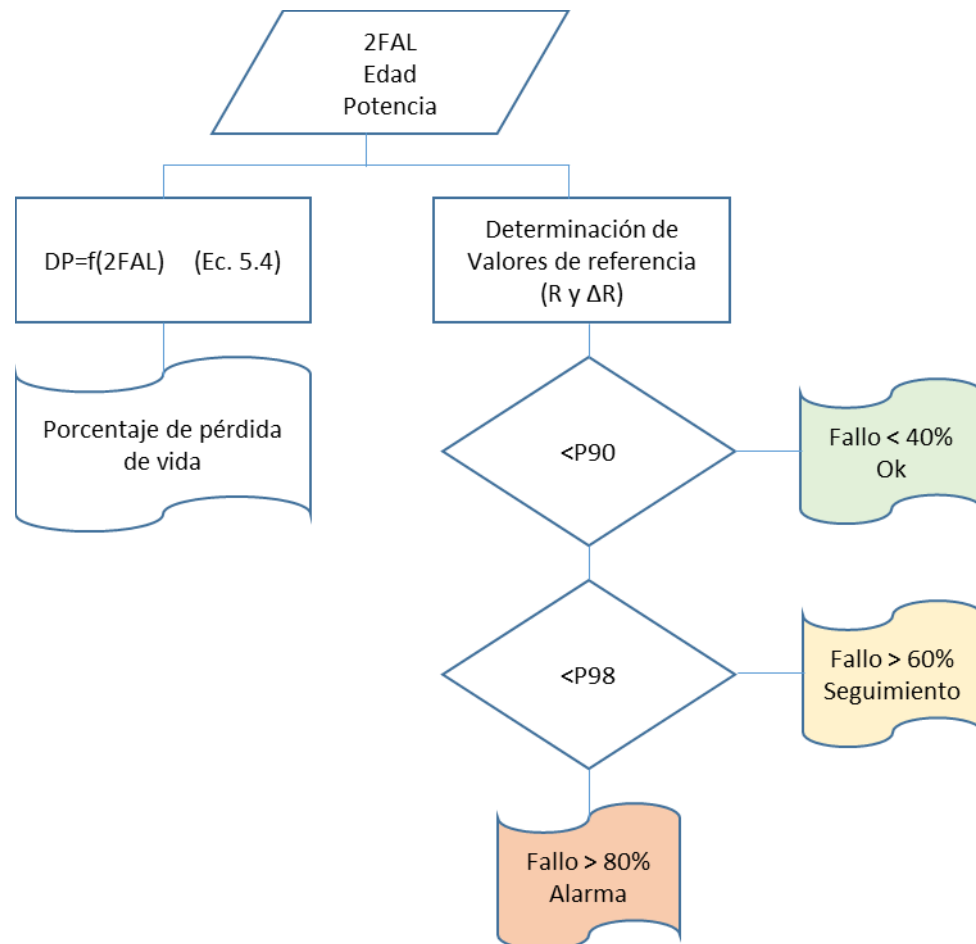


Figura 7.4 Procedimiento de evaluación del aislamiento del transformador.

|Capítulo 8

Conclusiones

En este capítulo se presentan las conclusiones generales obtenidas en la tesis doctoral. Además, se resumen las principales aportaciones del trabajo, así como las futuras líneas de investigación a las que podría dar lugar. Finalmente se relacionan las publicaciones que hasta el momento se han derivado de las investigaciones realizadas durante el desarrollo de la tesis, así como los proyectos de investigación que han financiado su desarrollo.

8.1 Conclusiones generales de la tesis

En esta tesis doctoral se ha llevado a cabo un estudio sobre los procesos de envejecimiento de los aislamientos sólidos de los transformadores. Las conclusiones de las distintas partes de la tesis se enumeran a continuación

Conclusiones relativas al estudio experimental

Las conclusiones extraídas respecto al estudio experimental de la tesis son las siguientes:

- La metodología experimental adoptada en la tesis es adecuada y los resultados obtenidos son útiles para investigar el proceso de envejecimiento de los transformadores y su modelado.
- La preparación de muestras es la parte más crítica del proceso, ya que las humedades iniciales de las distintas muestras preparadas presentan diferencias

significativas. Estas diferencias pueden deberse a contaminación de las muestras durante el proceso o a las condiciones ambientales que fueron variables.

- Otro aspecto crítico fue la distribución de las muestras en el interior de la estufa de envejecimiento. Es importante evitar la colocación de viales en las zonas de la estufa que están situadas cerca de las resistencias de calentamiento.
- La humedad de las muestras de papel varía a lo largo del proceso de envejecimiento, pero no de manera muy significativa.
- La repetitividad de las medidas realizadas sobre muestras gemelas fue adecuada, tanto en las medidas del DP como en las medidas de los marcadores en el aceite.

Conclusiones sobre el modelo de envejecimiento

Las conclusiones extraídas respecto al modelado del grado de polimerización en base a las condiciones de operación del transformador y determinación de la vida remanente son las siguientes:

- El proceso de envejecimiento del papel aislante se puede ajustar a un modelo de orden 0, como han propuesto varios autores y como también se ha hecho en esta tesis.
- Los parámetros del modelo dependen de la temperatura, pero también de otros factores como son la humedad y el contenido en oxígeno del aislamiento. Es importante tener en cuenta estas dependencias para desarrollar un modelo que presente una cierta precisión
- Los ajustes obtenidos al ajustar los datos a un modelo de orden 0 resultaron en ocasiones mejorables, mientras que los ajustes a un modelo de orden 1 fueron más adecuados.
- El análisis de los resultados experimentales muestra que la tasa de reacción del envejecimiento no es constante, sino que presenta una primera zona en la que la tasa de envejecimiento es más abrupta y otra en la que es más suave.

- El análisis de la cinética del envejecimiento permite obtener una fórmula para la estimación de la expectativa de vida de un transformador en función de las condiciones de operación.

Conclusiones sobre el modelo de furanos

Las conclusiones extraídas respecto al modelado del grado de polimerización en base a la concentración de 2FAL en el aceite son las siguientes:

- Existe una buena correlación entre la concentración de 2FAL en el aceite y el grado de polimerización en todos los ensayos realizados.
- También existe una correlación entre el contenido de 2FAL y la humedad. Esta correlación también se observa al analizar los datos históricos de transformadores en servicio de los que se dispone.
- El modelado del DP del papel a partir de la concentración de 2FAL consigue estimaciones más adecuadas si se tiene en cuenta la concentración de humedad del papel. Esta variable se puede caracterizar en transformadores en servicio mediante las técnicas basadas en la medida de la respuesta dieléctrica del aislamiento sólido.
- No tener en cuenta la relación entre la tasa de generación de 2FAL y la humedad podría conducir a interpretaciones erróneas de este marcador en transformadores muy húmedos.

Conclusiones sobre el estudio estadístico

Las conclusiones extraídas respecto al estudio estadístico son las siguientes:

- Es interesante tener en cuenta los valores típicos de unidades similares a la hora de interpretar las concentraciones de compuestos furánicos encontradas en un transformador.
- Esta práctica es habitual en el análisis de los gases disueltos en el aceite pero hasta el momento no existían unos valores de percentiles clasificados por poblaciones de transformadores como los propuestos en esta tesis.

- Se ha observado que existen claras diferencias entre los valores típicos de furanos encontrados en transformadores de distintas características.
- Transformadores de pequeñas potencias y niveles de tensión presentan generalmente concentraciones muy altas de 2FAL en el aceite. Este hecho se debe probablemente a las políticas de explotación y mantenimiento aplicados a estos equipos.

8.2 Aportaciones originales

A continuación, se resumen las principales aportaciones obtenidas en el desarrollo de esta tesis:

- Se ha analizado de manera experimental el envejecimiento de los aislamientos celulósicos de transformadores cuando estos están sometidos a temperatura y humedad, pero teniendo también en cuenta otros factores como son la presencia de cobre y de oxígeno.
- Se ha realizado un análisis global del proceso de envejecimiento, que incluye el estudio de la evolución del grado de polimerización del papel, la humedad y los compuestos furánicos en distintas condiciones.
- Se ha obtenido un modelo de envejecimiento del papel, basado en la ecuación del Ekenstam, y en el que se tiene en cuenta el efecto de la humedad y de la temperatura sobre la pérdida de vida del papel. Al estar este modelo basado en ensayos experimentales en los que el cobre estaba presente, este modelo podría obtener estimaciones más realistas del grado de polimerización que los propuestos por otros autores.
- Se ha desarrollado un modelo de estimación del DP a partir de la medida de la concentración de 2FAL en el aceite. Este modelo es totalmente novedoso al tener en cuenta que la presencia de altas concentraciones de humedad en el papel da lugar a un aumento significativo de la tasa de generación de 2FAL.
- Se ha realizado un estadístico muy detallado, gracias al cual es posible evaluar la concentración de 2FAL de un transformador, teniendo en cuenta la población

a la que pertenece. Se han obtenido valores de percentiles para la concentración de 2FAL, en base a factores como la potencia del transformador, su nivel de tensión, edad, aplicación, modo de refrigeración etc. Esta clasificación, basada en lo que habitualmente se hace con los niveles de gases disueltos en el aceite es totalmente novedosa y no existe a día de hoy otra similar en la literatura científica.

- Se ha propuesto un nuevo esquema de evaluación de la vida remanente de los transformadores, basado en el análisis del estado del transformador desde tres puntos de vista: el modelado del DP de acuerdo a las condiciones de explotación del equipo, la estimación de su estado en base al contenido en furanos medido en el aceite y el análisis estadístico de sus marcadores y determinación del estado en base a la comparación con unidades similares.

8.3 Sugerencia para trabajos futuros

A continuación, se mencionan algunas de las diferentes líneas de investigación que se pueden abordar en un futuro, empleando los resultados y la experiencia obtenidos durante el desarrollo de esta tesis doctoral:

- Búsqueda de un modelo de estimación del DP que sea capaz de estimar esta variable con mayor precisión. Este modelo tal vez debiera estar basado en ecuación de orden superior que consiguiera tener en cuenta las distintas reacciones químicas que intervienen en la pérdida de vida de los aislamientos celulósicos.
- Aplicación del método de evaluación propuesto en la tesis al estudio de unidades reales.
- Búsqueda de otros marcadores en el aceite que puedan ser de utilidad para la estimación del grado de polimerización del papel, así como los furanos menores, el fenol o el metanol.

- Análisis del envejecimiento y desarrollo de modelos en transformadores con aislamientos alternativos, como son los ésteres o sobre otros aislamientos sólidos como el papel térmicamente mejorado o el Nomex.

8.4 Publicaciones y proyectos de investigación

Algunos de los resultados de la tesis han dado lugar a las siguientes publicaciones en revistas y en congresos:

- D. Urquiza, B. García, J.C. Burgos, J.L. Pirez, “DGA reference values from power transformers in Spain”, IEEE Electrical Insulation Conference (EIC 2013), Montreal, Canada, June 2013.
- D. Urquiza, J.C. Burgos, B. García, “Statistical study on the typical concentrations of furanic compounds in power transformers in Spain”, Advanced Research Workshop on transformers, ARWtr, Baiona, Spain, October 2013.
- D. Urquiza, B. García, J.C. Burgos, “Statistical study on the reference values of furanic compounds in power transformers”, IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 31, Issue 4, Julio 2015.
- B. García, D. Urquiza, J. C. Burgos, “Investigating the influence of moisture in the 2FAL generation rate throughout Kraft paper aging process ». Electric Power Systems Research, Vol 140, Julio 2016.
- B. Garcia, T. Garcia, V. Primo, J. C. Burgos, and D. Urquiza, “Studying the loss of life of natural-ester-filled transformer insulation: Impact of moisture on the aging rate of paper”, IEEE Electrical Insulation Magazine, vol. 33, no. 1, pp. 15–23, Enero 2017.

Esta tesis doctoral ha sido financiada a través de los siguientes proyectos de investigación:

- “Dinámica de humedad en los transformadores aislados con ésteres naturales”, (DPI2012-35819). Desarrollado entre 2013 y 2016.
- “Mejora de los sistemas de aislamiento de los transformadores mediante nanofluidos dieléctricos”, (DPI2015-71219-C2-2-R). Financiado por el Ministerio de Economía Industria y Competitividad. Desarrollado entre 2016 y la actualidad.
- “Optimización de los procesos de secado de transformadores de potencia en campo”, (DPI2009-07093). Financiado por el Ministerio de Economía Industria y Competitividad. Desarrollado entre los años 2010 y 2012.
- “Proyecto ECRIGEN – EQUIPOS CRÍTICOS EN GENERACIÓN”, Proyecto compartido IBERDORLA-CEIS (IDI-20111506 e IDI-20111507) y financiado por el Centro para el Desarrollo Tecnológico e Industrial – CDTI entre 2013-2015.

Bibliografía

- [1] M. Duval, "A review of faults detectable by gas-in-oil analysis in transformers," *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 18, no. 3, pp. 8–17, 2002.
- [2] M. Wang, A. J. Vandermaar, and K. D. Srivastava, "Review of condition assessment of power transformers in service," *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 18, no. 6, pp. 12–25, 2002.
- [3] T. K. Saha, "Review of Modern Diagnostic Techniques for Assessing Insulation Condition in Aged Transformers," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 10, no. 5, pp. 903–917, 2003.
- [4] L. E. Lundgaard *et al.*, *CIGRE 323 Ageing of Cellulose in Mineral-Oil Insulated Transformers*, no. October. 2007.
- [5] "UNE-EN_61198_1996 Metodo de medida de furanos.pdf." .
- [6] A. M. Emsley, X. Xiao, R. J. Heywood, and M. Ali, "Degradation of cellulosic insulation in power transformers. Part 3: effects of oxygen and water on ageing in oil," *IEE Proc. - Sci. Meas. Technol.*, vol. 147, no. 3, pp. 115–119, May 2000.
- [7] IEEE Power Engineering Society, *IEEE Std C57.104-1991, IEEE Guide for the Interpretation of Gases Generated in Oil-Immersed Transformers*, vol. 1991. 1991.
- [8] "IEC 60599:2015 Ed3.0 Mineral oil-filled electrical equipment in service - Guidance on the interpretation of dissolved and free gases analysis," 2015. [Online]. Available: <https://webstore.iec.ch/publication/23323>. [Accessed: 13-Jul-2017].
- [9] CIGRE D1., *Brochure 494 Furanic compounds for diagnosis*. CIGRÉ, 2012.
- [10] A. M. Emsley and G. C. Stevens, "Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose," *Cellulose*, vol. 1, no. 1, pp. 26–56, 1994.
- [11] H. P. Moser and V. . Dahinden, *Transformerboard*. 1979.
- [12] Q. Fu *et al.*, "Correlation analysis between crystalline behavior and aging

- degradation of insulating paper,” in *Proceedings of the 2016 IEEE International Conference on Dielectrics, ICD 2016*, 2016, vol. 2, pp. 617–620.
- [13] C. Ekanayake and S. Gubanski, “Application of dielectric spectroscopy measurements for estimating moisture content in power transformers,” *Electrophysics ...*, 2004.
- [14] M. Ali, C. Eley, A. M. Emsley, R. Heywood, and X. Xaio, “Measuring and understanding the ageing of kraft insulating paper in power transformers,” *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 12, no. 3, pp. 28–34, 1996.
- [15] O. H. Arroyo-Fernandez, I. Fofana, J. Jalbert, E. Rodriguez, L. B. Rodriguez, and M. Ryadi, “Assessing changes in thermally upgraded papers with different nitrogen contents under accelerated aging,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 24, no. 3, pp. 1829–1839, 2017.
- [16] W. McNutt, “Insulation thermal life considerations for transformer loading guides,” *IEEE Trans. power Deliv.*, 1992.
- [17] WG D1.03, *494 Furanic Compounds for Diagnosis*, vol. 1, no. Tf 13. CIGRE, 2012.
- [18] P. J. et al “Burton,” “Dèveloppements récents au CEGB pour l’amélioration dela prévision et de la surveillance des performances des transformateurs. CIGRE Paper N° 12-09.” 1984.
- [19] A. Emsley and G. Stevens, “Review of chemical indicators of degradation of cellulosic electrical paper insulation in oil-filled transformers,” *IEE Proceedings-Science, Meas.*, 1994.
- [20] D. J. T. Hill, T. T. Le, M. Darveniza, and T. Saha, “A study of degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer, part 1. Molecular weight study of cellulose insulation paper,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 48, no. 1, pp. 79–87, Jan. 1995.
- [21] A. De Pablo and B. Pahlavanpour, “Furanic compounds analysis: a tool for predictive maintenance of oil-filled electrical equipment,” *Electra*, 1997.
- [22] A. J. Kachler and I. Hohlein, “Aging of cellulose at transformer service temperatures. Part 1: Influence of type of oil and air on the degree of polymerization of pressboard, dissolved gases, and furanic compounds in oil,” *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 21, no. 2, pp. 15–21, Mar. 2005.
- [23] J. Vergne, “Etude du vieillissement physico-chimique du complexe papier-huile dans les transformateurs électriques,” 1992.

- [24] S. Levchik, J. Scheirs, G. Camino, W. Tumiatto, and M. Avidano, "Depolymerization processes in the thermal degradation of cellulosic paper insulation in electrical transformers," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 61, no. 4504, pp. 507–511, Oct. 1998.
- [25] Rui-jin Liao, Bin Xiang, Li-jun Yang, Chao Tang, and Hui-gang Sun, "Study on the Thermal Aging Characteristics and Bond Breaking Process of Oil-paper Insulation in Power Transformer," in *Conference Record of the 2008 IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, 2008, pp. 291–296.
- [26] A. J. Kachler and I. Höhle, "Aging of cellulose at transformer service temperatures. Part 1: Influence of type of oil and air on the degree of polymerization of pressboard, dissolved gases, and furanic compounds in oil," *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 21, no. 2, pp. 15–21, 2005.
- [27] I. Höhle, "Unusual cases of gassing in transformers in service," *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 22, no. 1, pp. 24–27, 2006.
- [28] I. Höhle and A. J. Kachler, "Aging of cellulose at transformer service temperatures. Part 2. Influence of moisture and temperature on degree of polymerization and formation of furanic compounds in free-breathing systems," *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 21, no. 5, pp. 20–24, Sep. 2005.
- [29] A. B. Shkolnik and R. T. Rasor, "Statistical insights into furan interpretation using a large dielectric fluid testing database," in *PES T&D 2012*, 2012, pp. 1–8.
- [30] P. Pahlavanpour and M. Martins, "Insulating paper ageing and furfural formation," *Electr. Insul.*, 2003.
- [31] L. Yang, Y. Lin, R. Liao, X. Zhao, W. Sun, and Y. Zhang, "Effects of temperature and aging on furfural partitioning in the oil-paper system of power transformers," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 23, no. 3, pp. 1393–1401, 2016.
- [32] Wikipedia, "Cellulose," 2017. [Online]. Available: <https://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose>.
- [33] A. Payen, *Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux*, Comptes re., vol. 7. 1883.
- [34] T. A. Prevost and T. V. Oommen, "Cellulose insulation in oil-filled power transformers: Part I - history and development," *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 22, no. 1, pp. 28–35, Jan. 2006.
- [35] E. W. Rice, "The Relative Fire-Risk of Oil and Air-Blast Transformers," *Trans. Am. Inst. Electr. Eng.*, vol. XXIII, pp. 171–173, Jan. 1904.

-
- [36] E. H. Rayner and R. T. Glazebrook, "Report on temperature experiments carried out at the National Physical Laboratory," *J. Inst. Electr. Eng.*, vol. 34, no. 172, pp. 613–659, May 1905.
- [37] H. W. Fisher ; R. W. Atkinson, "The effect of heat on paper insulation," *J. Am. Inst. Electr. Eng.*, vol. 40, no. 3, pp. 183–191, 1921.
- [38] C. P. Steinmetz and B. G. Lamme, "Temperature and Electrical Insulation," *Trans. Am. Inst. Electr. Eng.*, vol. XXXII, no. 1, pp. 79–89, Jan. 1913.
- [39] V. M. Montsinger, "Loading Transformers By Temperature," *Trans. Am. Inst. Electr. Eng.*, vol. 49, no. 2, pp. 776–790, Apr. 1930.
- [40] AIEE Transformer Subcommittee, "Transformers, Induction Regulators and Reactors (Revised)," *Aiee*, vol. 13, 1930.
- [41] W. S. Clark, "Notes on the effect of heat on impregnated paper from cable insulation," *J. Am. Inst. Electr. Eng.*, vol. 40, no. 2, pp. 113–114, Feb. 1921.
- [42] IEC, "UNE-IEC 60076-7. 'Transformadores de Potencia. Parte 7: Guía de Carga para Transformadores de Potencia Sumergidos en Aceite'." 2012.
- [43] F. M. Clark, "Pyrochemical behavior of cellulose insulation," *Electr. Eng.*, vol. 54, no. 10, pp. 1088–1094, Oct. 1935.
- [44] F. M. Clark, "Factors Affecting the Mechanical Deterioration of Cellulose Insulation," *Trans. Am. Inst. Electr. Eng.*, vol. 61, no. 10, pp. 742–749, Oct. 1942.
- [45] AIEE Transformer Subcommittee, "Preliminary Report on Laboratory Aging Tests on Class A Insulation," *Trans. Am. Inst. Electr. Eng.*, vol. 66, no. 1, pp. 879–883, Jan. 1947.
- [46] T. W. Dakin, "Electrical Insulation Deterioration Treated as a Chemical Rate Phenomenon," *Trans. Am. Inst. Electr. Eng.*, vol. 67, no. 1, pp. 113–122, Jan. 1948.
- [47] T. Dakin, "Electrical insulation deterioration," *Electrotechnology*, 1960.
- [48] K. A. (Kenneth A. Connors, *Chemical kinetics : the study of reaction rates in solution*. VCH, 1990.
- [49] K. J. (Keith J. Laidler, *Chemical kinetics*, 3rd ed. Harper & Row, 1987.
- [50] G. Mamlow, "Thermal Aging Properties of Cellulose Materials," *Acta Polytech. R. Swedish Acad. Eng. Sci.*, vol. 2, no. 1, 1949.
- [51] F. J. Vogel, C. C. Petersen, and L. W. Matsch, "Deterioration of transformer oil and paper insulation by temperatures," *Electr. Eng.*, vol. 70, no. 3, pp. 244–247,

Mar. 1951.

- [52] L. C. Whitman and A. L. Scheideler, "Effects of Insulation Thickness on the Aging of Organic Insulation in Air [includes discussion]," *Trans. Am. Inst. Electr. Eng. Part III Power Appar. Syst.*, vol. 75, no. 3, Jan. 1956.
- [53] L. J. Berberich and T. W. Dakin, "Guiding Principles in the Thermal Evaluation of Electrical Insulation [includes discussion]," *Trans. Am. Inst. Electr. Eng. Part III Power Appar. Syst.*, vol. 75, no. 3, Jan. 1956.
- [54] E. J. Murphy, "Gases Evolved by the Thermal Decomposition of Paper," *Trans. Electrochem. Soc.*, vol. 83, no. 1, p. 161, Apr. 1943.
- [55] Y. Saito and T. Hino, "A study of thermal deterioration of kraft pulps using a mass spectrometer," *Trans. Am. Inst. Electr. Eng. Part I Commun. Electron.*, vol. 78, no. 5, pp. 602–606, 1959.
- [56] J. Fabre and a. Pichon, "Deteriorating Processes and Products of Paper in Oil Application to Transformers," *CIGRE Sess. 1960*, vol. 33, no. 0, 1960.
- [57] W. Dieterle, "Acetylated Paper as a Electrical Insulating Material," *Swiss Electrotech. Inst.*, vol. Nov 22, 1955.
- [58] J. Ford, M. Leonard, and G. Gainer, "Insuldur-Another Milestone in Transformer Insulation Development," *Trans.*, 1958.
- [59] B. D. Brummet and F. S. Sadler, "A New Transformer Insulation," *Trans. Am. Inst. Electr. Eng. Part III Power Appar. Syst.*, vol. 81, no. 3, pp. 754–759, Apr. 1962.
- [60] B. Fallou, "Synthesis of work carried out at LCIE on paper degradation," *Rev. Gen. Elect*, 1970.
- [61] B. Bouvier, "Criteria for characterising the degradation of paper-based insulation," *Rev Gen Elec*, 1970.
- [62] M. Ese, K. Liland, and L. Lundgaard, "Oxidation of paper insulation in transformers," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 17, no. 3, pp. 939–946, Jun. 2010.
- [63] W. Lawson, M. Simmons, and P. Gale, "Thermal Ageing of Cellulose Paper Insulation," *IEEE Trans. Electr. Insul.*, vol. EI-12, no. 1, pp. 61–66, Feb. 1977.
- [64] L. Simoni, "A General Approach to the Endurance of Electrical Insulation under Temperature and Voltage," *IEEE Trans. Electr. Insul.*, vol. EI-16, no. 4, pp. 277–289, Aug. 1981.
- [65] D. Shroff and A. Stannett, "A review of paper aging in power transformers," *IEE*

- Proc. C (Generation, Transm., 1985.*
- [66] F. Shafizadeh, T. Newell, and S. Zeronian, "Cellulose chemistry and its applications," *Ellis Horwood Ltd., Chichester Chart.*, 1985.
 - [67] H. Moser, V. Dahinden, and H. Brechna, "Transformerboard II: Properties and application of transformerboard of different fibres," 1987.
 - [68] J. Unsworth and F. Mitchell, "Degradation of electrical insulating paper monitored using high performance liquid chromatography," in *Proceedings., Second International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, 1988, pp. 337–340.
 - [69] A. M. Emsley and Stevens G.C., "a Reassessment of the Low Temperature Thermal Degradation of Cellulose," *Int. Conf. Dielectr. Mater. Meas. Appl.*, pp. 229–232, 1992.
 - [70] G. C. Stevens and A. M. Emsley, "Review of chemical indicators of degradation of cellulosic electrical paper insulation in oil-filled transformers," *IEE Proc. - Sci. Meas. Technol.*, vol. 141, no. 5, pp. 324–334, Sep. 1994.
 - [71] A. M. Emsley, R. J. Heywood, M. Ali, and X. Xiao, "Degradation of cellulosic insulation in power transformers .4. Effects of ageing on the tensile strength of paper," *Sci. Meas. Technol. IEE Proc. -*, vol. 147, no. 6, pp. 285–290, May 2000.
 - [72] H. P. Gasser, "Determining the ageing parameters of cellulosic insulation in a transformer," in *11th International Symposium on High-Voltage Engineering (ISH 99)*, 1999, vol. 1999, pp. v4-143-v4-143.
 - [73] A. M. Emsley, "The kinetics and mechanisms of degradation of cellulosic insulation in power transformers," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 44, no. 3, pp. 343–349, 1994.
 - [74] D. J. T. Hill, T. T. Le, M. Darveniza, and T. Saha, "A study of degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer. Part 2: tensile strength of cellulose insulation paper," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 49, no. 3, pp. 429–435, Jan. 1995.
 - [75] D. J. T. Hill, T. T. Le, M. Darveniza, and T. Saha, "A study of the degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer. Part III: Degradation products of cellulose insulation paper," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 51, no. 2, pp. 211–218, 1996.
 - [76] S. Ingebrigtsen, M. Dahlund, W. Hansen, D. Linhjell, and L. E. Lundgaard,

- "Solubility of carboxylic acids in paper (Kraft)-oil insulation systems," in *The 17th Annual Meeting of the IEEE Lasers and Electro-Optics Society, 2004. LEOS 2004.*, 2004, pp. 253–257.
- [77] L. E. Lundgaard, W. Hansen, D. Linhjell, and T. J. Painter, "Aging of Oil-Impregnated Paper in Power Transformers," *IEEE Trans. Power Deliv.*, vol. 19, no. 1, pp. 230–239, 2004.
- [78] L. E. Lundgaard, W. Hansen, S. Ingebrigtsen, D. Linhjell, and M. Dahlund, "Aging of kraft paper by acid catalyzed hydrolysis," in *IEEE International Conference on Dielectric Liquids, 2005. ICDL 2005.*, 2005, pp. 375–378.
- [79] L. E. Lundgaard, W. Hansen, and S. Ingebrigtsen, "Ageing of Mineral Oil Impregnated Cellulose by Acid Catalysis," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 15, no. 2, pp. 540–546, Apr. 2008.
- [80] K. B. B. Liland, M. H. H. Ese, L. E. Lundgaard, and M. Kes, "Oxidation of cellulose," *Conf. Rec. IEEE Int. Symp. Electr. Insul.*, no. 1, pp. 304–307, Jun. 2008.
- [81] D. Susa, K. L. Brede, and L. E. Lundgaard, "On-line assessment of power transformer ageing accelerators," in *2011 IEEE International Conference on Dielectric Liquids*, 2011, pp. 1–4.
- [82] K. Liland, M. Kes, M.-H. Glomm Ese, L. E. Lundgaard, and B. Christensen, "Study of oxidation and hydrolysis of oil impregnated paper insulation for transformers using a microcalorimeter," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 18, no. 6, pp. 2059–2068, Dec. 2011.
- [83] K. B. Liland, M.-H. Glomm Ese, C. M. Selsbak, and L. E. Lundgaard, "Ageing of oil impregnated thermally upgraded papers," in *2011 IEEE International Conference on Dielectric Liquids*, 2011, pp. 1–5.
- [84] H. Z. Ding, "Modelling the ageing of cellulose insulation in power transformers," in *3rd IEE International Conference on Reliability of Transmission and Distribution Networks (RTDN 2005)*, 2005, vol. 2005, pp. 315–319.
- [85] H. Ding and Z. Wang, "Kinetic analysis and modelling of the ageing process for Kraft paper aged in natural ester dielectric fluid," in *2006 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2006, pp. 505–508.
- [86] N. Lelekakis, D. Martin, and J. Wijaya, "Ageing rate of paper insulation used in power transformers Part 1: Oil/paper system with low oxygen concentration," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 19, no. 6, pp. 1999–2008, Dec. 2012.

-
- [87] N. Lelekakis, W. Guo, D. Martin, J. Wijaya, and D. Susa, "A field study of aging in paper-oil insulation systems," *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 28, no. 1, pp. 12–19, Jan. 2012.
- [88] N. Lelekakis, J. Wijaya, D. Martin, and D. Susa, "The effect of acid accumulation in power-transformer oil on the aging rate of paper insulation," *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 30, no. 3, pp. 19–26, May 2014.
- [89] N. Lelekakis, J. Wijaya, D. Martin, T. Saha, D. Susa, and C. Krause, "Aging rate of grade 3 presspaper insulation used in power transformers," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 21, no. 5, pp. 2355–2362, Oct. 2014.
- [90] Y. Cui, D. Martin, T. Saha, H. Ma, C. Ekanayake, and N. Lelekakis, "Multi-variable approach for evaluating transformer paper insulation," in *2015 IEEE 11th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM)*, 2015, pp. 320–323.
- [91] IEEE, "C57.91-2011 - IEEE Guide for Loading Mineral-Oil-Immersed Transformers and Step-Voltage Regulators." IEEE, 2011.
- [92] O. H. Arroyo, I. Fofana, J. Jalbert, and M. Ryadi, "Relationships between methanol marker and mechanical performance of electrical insulation papers for power transformers under accelerated thermal aging," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 22, no. 6, pp. 3625–3632, Dec. 2015.
- [93] J. Jalbert, R. Gilbert, Y. Denos, and P. Gervais, "Methanol: A Novel Approach to Power Transformer Asset Management," *Power Deliv. IEEE Trans.*, vol. 27, no. 2, pp. 514–520, 2012.
- [94] A. Schaut, S. Autru, and S. Eeckhoudt, "Applicability of methanol as new marker for paper degradation in power transformers," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 18, no. 2, pp. 533–540, Apr. 2011.
- [95] R. Gilbert, J. Jalbert, S. Duchesne, P. Tétreault, B. Morin, and Y. Denos, "Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 2: Thermally-upgraded insulating papers," *Cellulose*, vol. 17, no. 2, pp. 253–269, Apr. 2010.
- [96] C. E. Bare and S. Y. Merritt, "Methanol as an Ageing Marker for In Service Transformers," no. 978, pp. 1–7, 2017.
- [97] J. Jalbert, M. C. Lessard, and M. Ryadi, "Cellulose chemical markers in transformer oil insulation: Part 1: Temperature correction factors," *IEEE Trans.*

- Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 20, no. 6, pp. 2287–2291, 2013.
- [98] R. Gilbert, J. Jalbert, P. Tétreault, B. Morin, and Y. Denos, “Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 1: Standard wood kraft insulation,” *Cellulose*, vol. 16, no. 2, pp. 327–338, Apr. 2009.
- [99] S. Y. Matharage, Q. Liu, Z. D. Wang, P. Mavrommatis, G. Wilson, and P. Jarman, “Ageing assessment of transformer paper insulation through detection of methanol in oil,” *Proc. IEEE Int. Conf. Prop. Appl. Dielectr. Mater.*, vol. 2015–Octob, pp. 392–395, 2015.
- [100] S. Okabe, S. Kaneko, M. Kohtoh, and T. Amimoto, “Analysis results for insulating oil components in field transformers,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 17, no. 1, pp. 302–311, 2010.
- [101] F. Ortiz, C. Fernández, A. Santisteban, F. Delgado, and A. Ortiz, “Estimating the age of power transformers using the concentration of furans in dielectric oil,” *Renew. Energy Power Qual. J.*, pp. 1011–1015, May 2016.
- [102] W. Flores, E. Mombello, G. Rattá, and J. Jardini, “Vida de transformadores de potencia sumergidos en aceite: Situación actual,” *Correlación entre la vida y la Temp. ...*, 2007.
- [103] A. de Pablo, “Furfural and ageing: how are they related,” in *IEE Colloquium Insulating Liquids*, 1999, vol. 1999, pp. 5–5.
- [104] X. Chendong, “Monitoring paper insulation aging by measuring furfural contents in oil,” *7th Int. Symp. high Volt.*, 1991.
- [105] M. A. Martins *et al.*, “Power Transformer End-of-Life Assessment - Pracana Case Study *,” *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 27, no. 6, pp. 15–26, 2011.
- [106] L. Cheim, D. Platts, T. Prevost, and S. Xu, “Furan analysis for liquid power transformers,” *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 28, no. 2, pp. 8–21, 2012.
- [107] A. B. Norazhar, A. Abu-Siada, and S. Islam, “A review on chemical diagnosis techniques for transformer paper insulation degradation,” *2013 Australas. Univ. Power Eng. Conf.*, no. October, pp. 1–6, 2013.
- [108] Y. Shang, L. Yang, Z. Guo, and Z. Yan, “Assessing aging of large transformers by furfural investigation,” *Solid Dielectr. 2001. ICSD’*, 2001.
- [109] M. Dong, Z. Yan, and G. J. Zhang, “Comprehensive diagnostic and aging assessment method of solid insulation in transformer,” *2003 Annu. Rep. Conf.*

- Electr. Insul. Dielectr. Phenom.*, pp. 137–140, 2003.
- [110] Z. Yan, M. Dong, Y. Shang, and M. Muhr, "Ageing diagnosis and life estimation of paper insulation for operating power transformer," *Solid Dielectr. 2004.*, 2004.
 - [111] G. J. Zhang *et al.*, "Lifetime monitoring and estimation strategy for large power transformer," *Proc. 2008 Int. Conf. Cond. Monit. Diagnosis, C. 2008*, pp. 461–466, 2007.
 - [112] R. Liao, B. Xiang, L. Yang, and C. Tang, "Study on the Thermal Aging Characteristics and Bond," pp. 291–296, 2008.
 - [113] T. Leibfried, M. Jaya, N. Majer, M. Schafer, M. Stach, and S. Voss, "Postmortem investigation of power transformers - Profile of degree of polymerization and correlation with furan concentration in the oil," *IEEE Trans. Power Deliv.*, vol. 28, no. 2, pp. 886–893, 2013.
 - [114] L. En-Wen and S. Bin, "Transformer health status evaluation model based on multi-feature factors," *Power Syst. Technol. (POWERCON), 2014 Int. Conf.*, no. Powercon, pp. 1417–1422, 2014.
 - [115] A. Cheim and C. Dupont, "A new transformer aging model and its correlation to 2FAL," *Cigré Transform. Colloq.*, 2003.
 - [116] J. M. Wetzer, G. J. Cliteur, W. R. Rutgers, and H. F. A. Verhaart, "Diagnostic- and condition assessment-techniques for condition based maintenance," *Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom. (CEIDP), Annu. Rep.*, vol. 1, pp. 47–51, 2000.
 - [117] M. K. Pradhan and T. S. Ramu, "On the estimation of elapsed life of oil-immersed power transformers," *IEEE Trans. Power Deliv.*, vol. 20, no. 3, pp. 1962–1969, 2005.
 - [118] L. Chaohui, "Immersed Power Transformers and Its Remaining Life Prediction," pp. 5–7, 2010.
 - [119] C. Lin, B. Zhang, and Y. Yuan, "The aging diagnosis of solid insulation for oil-immersed power transformers and its remaining life prediction," *Power Energy Eng.*, 2010.
 - [120] Z. Yan, M. Dong, Y. Shang, and M. Muhr, "Ageing diagnosis and life estimation of paper insulation for operating power transformer," *Proc. 2004 IEEE Int. Conf. Solid Dielectr. 2004. ICSD 2004.*, vol. 2, pp. 715–718, 2004.
 - [121] A. American and N. Standard, *IEEE C57.100 Std IEEE Standard Test Procedure for Thermal Evaluation of Insulation Systems for Ventilated Dry-Type Power and*

- Distribution Transformers*, vol. 2011, no. January. 1986.
- [122] "IEC 60216-1:2013 'Electrical insulating materials - Thermal endurance properties - Part 1: Ageing procedures and evaluation of test results'."
- [123] Vincent Torns S.A.U, "Winding Wire Catalogue." [Online]. Available: <http://www.vicentetorns.com/producto/pletinas/>. [Accessed: 15-Jul-2017].
- [124] Nynas, "Nytro Taurus Standard Grade," pp. 0–1.
- [125] "IEC 60296:2012 'Fluids for electrotechnical applications - Unused mineral insulating oils for transformers and switchgear.'"
- [126] "Materiales de laboratorio en Madrid | Sugelabor." [Online]. Available: <http://www.sugelabor.es/index.html>. [Accessed: 15-Jul-2017].
- [127] "IEC 60814:1997 Insulating liquids - Oil-impregnated paper and pressboard - Determination of water by automatic coulometric Karl Fischer titration." .
- [128] "IEC 60450 - 'Measurement of the average viscometric degree of polymerization of new and aged cellulosic electrically insulating materials'." 2004.
- [129] "IEC 60814:1997 - Insulating liquids - Oil-impregnated paper and pressboard - Determination of water by automatic coulometric Karl Fischer titration," *International Standard*, 1997. [Online]. Available: <https://webstore.iec.ch/publication/3572>. [Accessed: 15-Jul-2017].
- [130] "IEC 62021-1 - Insulating liquids - Determination of acidity - Part 1: Automatic potentiometric titration." .
- [131] "IEC 61198:1993 - Mineral insulating oils - Methods for the determination of 2-furfural and related compounds," 1993. [Online]. Available: <https://webstore.iec.ch/publication/4889>. [Accessed: 15-Jul-2017].
- [132] "IEC 60567 - "Guía para la toma de muestras de gases y de aceite en equipos eléctricos rellenos de aceite y para el análisis de los gases libres y disueltos"." 1992.
- [133] A. M. EMSLEY, R. J. HEYWOOD, M. ALI, and C. M. ELEY, "On the kinetics of degradation of cellulose," *Cellulose*, vol. 4, no. 1, pp. 1–5, 1997.
- [134] N. Lelekakis, D. Martin, and J. Wijaya, "Ageing rate of paper insulation used in power transformers Part 2: Oil/paper system with medium and high oxygen concentration," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 19, no. 6, pp. 2009–2018, Dec. 2012.
- [135] L. E. Lundgaard, W. Hansen, D. Linhjell, and T. J. Painter, "Aging of Oil-

- Impregnated Paper in Power Transformers," *IEEE Trans. Power Deliv.*, vol. 19, no. 1, pp. 230–239, Jan. 2004.
- [136] L. Lundgaard, D. Allan, I. Hohlein, and R. Clavreul, "Ageing of cellulose in mineral-oil insulated transformers," *Electra*, 2007.
- [137] M. Dong, M. G. Zhou, Y. M. Qu, and Z. Yan, "Synthetic furfural analysis for paper insulation ageing diagnosis of transformer," *Proc. 2005 Int. Symp. Electr. Insul. Mater. 2005. (ISEIM 2005)*, p. 439–442 Vol. 2, 2005.
- [138] A. Ekenstam, "The behaviour of cellulose in mineral acid solutions: kinetic study of the decomposition of cellulose in acid solutions," *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, 1936.
- [139] S. Zervos, "NATURAL AND ACCELERATED AGEING OF CELLULOSE AND PAPER: A LITERATURE REVIEW."
- [140] C. Homagk, K. M??ssner, and T. Leibfried, "Investigation on degradation of power transformer solid insulation material," *Annu. Rep. - Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenomena, CEIDP*, vol. 0, pp. 75–78, 2008.
- [141] J. Scheirs, G. Camino, M. Avidano, and W. Tumiatti, "Origin of furanic compounds in thermal degradation of cellulosic insulating paper," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 69, no. 13, pp. 2541–2547, Sep. 1998.
- [142] M. Ryadi, A. Tanguy, and J. Jalbert, "Methanol marker for the thermal performance qualification of power transformers," *2013 IEEE Electr. Insul. Conf. EIC 2013*, no. June, pp. 387–391, 2013.
- [143] M. Aminian, M. Z. A. Ab Kadir, A. Salmiaton, W. Fatinhamamah, T. Ishak, and M. Izadi, "Correlation of furfural and moisture content with age of transformers," *Proc. 2013 IEEE 7th Int. Power Eng. Optim. Conf. PEOCO 2013*, no. June, pp. 366–368, 2013.
- [144] M. Ángel *et al.*, "DETERMINACIÓN DE LA TASA DE REACCIÓN Y DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN EN LOS PROCESOS DE ENVEJECIMIENTO DE PAPELES AISLANTES IMPREGNADOS EN ACEITES MINERALES."
- [145] CIGRE, "349 - Moisture Equilibrium and Moisture Migration within Transformer Insulation Systems," *Technical Brochure*, 2008. [Online]. Available: <https://e-cigre.org/publication/349-moisture-equilibrium-and-moisture-migration-within-transformer-insulation-systems>. [Accessed: 15-Jul-2017].
- [146] D. Urquiza, B. Garcia, and J. C. Burgos, "Statistical study on the reference values

of furanic compounds in power transformers," *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 31, no. 4, pp. 15–23, 2015.

APÉNDICES

APÉNDICE A.

Envejecimiento del sistema papel-aceite

Además de los ensayos descritos en el Capítulo 3, y cuyos resultados fueron empleados en los distintos capítulos de la tesis, como parte de este trabajo se realizaron algunos ensayos de envejecimiento sobre viales sellados y rellenos con un gas inerte. El procedimiento experimental fue idéntico al descrito en el capítulo 3, pero en lugar de dejar la cabeza de los viales rellenas de aire, éstas se llenaron con Argón. El ensayo se realizó a una temperatura de 130 °C y durante seis semanas.

A.1. Modelo de envejecimiento de Emsley

Emsley y Stevens [10] mostraron en sus estudios que la mayoría de los datos sobre envejecimiento de celulosa pueden ser modelados por la ley de una reacción de orden cero, representados por la ecuación de Ekenstam (ver ecuación A.12). La razón de ello es la que se expone a continuación.

Para una reacción de orden 1



La variación de la concentración de compuesto A, que representaremos mediante [A], puede ser descrita como:

$$\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (A.2)$$

Integrando se llega a

$$[A] = [A_0]e^{kt} \quad (A.3)$$

Para el caso de polímeros lineales la concentración de A puede ser sustituida por el número total de enlaces no rotos entre monómeros (esto es, el número de monómeros en la cadena menos uno: $N-1$). Si inicialmente se tienen M_0 moléculas de polímeros de diferentes longitudes que contienen en total N_0 monómeros, el grado de polimerización medio inicial DP_0 (número medio de monómeros en cada polímero) será

$$DP_0 = \frac{N_0}{M_0} \quad (A.4)$$

Y el número inicial de enlaces entre monómeros será

$$l_0 = N_0 - M_0 = N_0 \left(1 - \frac{1}{DP_0}\right) \quad (A.5)$$

Al cabo de un cierto tiempo las M_0 moléculas iniciales, se habrán fragmentado, con lo que se tendrán M_t moléculas (se admite que el número de monómeros no ha cambiado), con lo que ahora el grado de polimerización será

$$DP_t = \frac{N_0}{M_t} \quad (A.6)$$

Y el número de enlaces entre monómeros será

$$l_t = N_0 - M_t = N_0 \left(1 - \frac{1}{DP_t}\right) \quad (A.7)$$

Admitiendo que la cinética de las escisiones es de orden 1, el número de enlaces no rotos será

$$-\frac{dl_t}{dt} = kl_t \quad (A.8)$$

Integrando se llega a

$$l_t = l_0 \cdot e^{-kt} \quad (A.9)$$

Sustituyendo l_t y l_0 de (2.5) y (2.7) queda

$$\log \left(1 - \frac{1}{DP_t}\right) - \log \left(1 - \frac{1}{DP_0}\right) = -kt \quad (A.10)$$

El desarrollo en serie de Taylor de la función logaritmo en el entorno de $x=0$ es:

$$\log(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} x^n \quad (\text{A.11})$$

Con lo que, despreciando todos los sumandos de la serie, excepto el primero (por ser infinitésimos de orden superior), llegamos a que en el caso de que DP_t y DP_0 sea muy grandes, la expresión anterior se convierte en:

$$\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_0} = kt \quad (\text{A.12})$$

Esta ecuación de orden cero sólo es cierta si el polímero es lineal y de gran peso molecular, los productos de escisión del polímero son a su vez cadenas poliméricas lineales y largas, el número de escisiones en la parte final de la cadena es pequeño y no hay pérdida de monómeros durante la escisión (por ejemplo por formación de furanos).

Emsley también relacionó la tasa de reacción k con una ecuación tipo Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{A.13})$$

Donde E_a es la energía de activación (en J/mol), R la constante de los gases y T la temperatura de la reacción (en K). El valor del parámetro A depende del ambiente químico en el que se encuentre, de la concentración de agua, de oxígeno y ácidos.

Para predecir el fin de la vida del papel, Emsley sustituyó la ecuación 2.13 dentro de la ecuación 2.12 y obtuvo lo siguiente:

$$\frac{1}{DP_{Final}} - \frac{1}{DP_0} = A \cdot Vida \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{A.14})$$

Por lo que la vida esperada del aislamiento para el caso de que la temperatura sea constante durante el período de envejecimiento es:

$$Vida(\text{años}) = \frac{\frac{1}{DP_{Final}} - \frac{1}{DP_0}}{A \cdot 24 \cdot 365} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{A.15})$$

Para poder aplicar la ecuación correctamente, debe obtenerse el valor de los parámetros A y E_a .

Es preciso indicar que en un transformador el valor A no es constante durante toda su vida ya que las reacciones que van teniendo lugar en su interior, generan agua y ácidos que provocan que el valor de A aumente y con ello el grado de envejecimiento.

La ecuación A.12 ha sido obtenida sobre la base de que el número de monómeros no varía durante los procesos de envejecimiento. Emsley notó que para el caso de papeles muy envejecidos (con un grado de polimerización menor de 200) el coeficiente k de la ecuación 2.12 no es constante sino que disminuye a medida que el aislamiento envejece y modeló los datos experimentales usando la ecuación de una reacción de primer orden 2.16.

$$\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_0} = \frac{k_{10}}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}) \quad (\text{A.16})$$

Emsley sugirió que la reducción del ratio de envejecimiento es debido a la reducción de los reactivos y del peso molecular de la celulosa.

A.2. Valores de A y Ea reportados en la bibliografía.

El valor de la energía de activación, Ea, depende del tipo de papel utilizado y de la reacción química que provoca el envejecimiento. Su valor se obtiene de forma gráfica representando el logaritmo de la tasa de reacción, k, con respecto a la inversa de la temperatura absoluta y obteniendo la pendiente de la recta que resulta. De la ecuación A.13

$$\log(k) = \log(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{A.17})$$

por tanto la pendiente de la recta obtenida es $-E_a/R$.

Trabajos de Emsley

En 1994 Emsley revisó la literatura existente y examinando una gran cantidad de condiciones experimentales concluyó que la energía de activación del papel Kraft es 111 kJ/mol y tiene idéntico valor para el caso de hidrólisis que para el caso de oxidación [10].

Trabajos de Lundgaard

En 2005 Lundgaard [78] usó para E_a el valor 111 kJ/mol y calculó los valores de A a partir de las tasas de reacción obtenidas experimentalmente para diferentes contenidos de agua en el papel. En la Tabla A.1 se muestran los valores de A obtenidos por Emsley y por Lundgaard para varias humedades tomando como energía de activación 111 J/mol.

Tabla A.1 Valores de A calculados por Emsley y por Lundgaard tomando como energía de activación 111 kJ/mol.

	<i>Datos de Emsley</i>		<i>Datos de Lundgaard</i>
<i>Estado del papel</i>	<i>Valor</i>	<i>Límite de confianza 95%</i>	<i>Valor</i>
<i>Limpio y seco</i>	1,1E+08	(0,2 a 4,7)E+08	(0,7 ± 0,1)E+08
<i>1 % de agua</i>	3,5E+08	(0,8 a 15)E+08	
<i>1,5 % agua</i>			(6,2 ± 2,9)E+08
<i>2 % agua</i>	7,8E+08	(1,8 a 33)E+08	
<i>4 % agua (papel con oxígeno)</i>	35E+08	(7,7 a 157)E+08	
<i>4,1 % agua</i>			(21 ± 7,8)E+08

En la Figura A.1 se muestra la dependencia de A con la humedad.

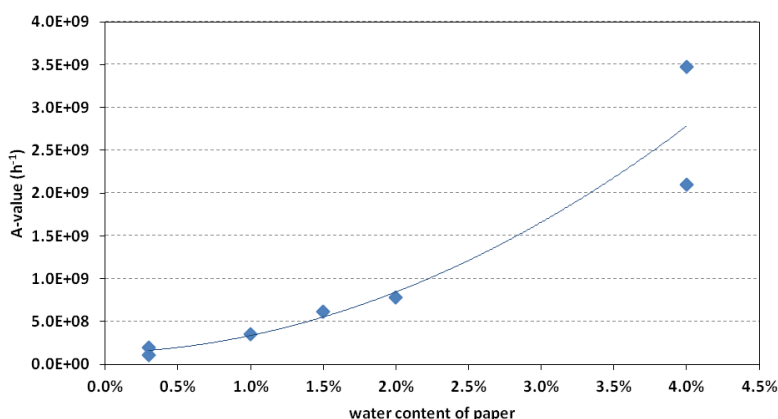


Figura A.1 Dependencia de A con la humedad según Emsley y Lundgaard tomando $E=111$ kJ/mol [134]

Sin embargo, en 2004 Lundgaard [77] obtuvo el valor de E_a y comprobó que es diferente para papel Kraft normal y para papel térmicamente mejorado y para cada tipo de reacción (hidrólisis u oxidación). En las tablas A.2 y A.3 se muestran los valores obtenidos por Lundgaard.

Tabla A.2 Valores obtenidos por Lundgaard para A y E_a para la reacción de hidrólisis del papel Kraft

Parámetro	Seco y sin oxígeno	1,5 % de agua	3,5% de agua
	Hidrólisis		
E_a (kJ/mol)	128	128	128
A (h-1)	4,1E+10	1,5E+11	4,5E+11

Tabla A.3 Valores obtenidos por Lundgaard para A y para E_a para la reacción de hidrólisis del papel térmicamente mejorado

Parámetro	Seco y sin oxígeno	1,5 % de agua	3,5% de agua
	Hidrólisis		
E_a (kJ/mol)	86	86	86
A (h-1)	1,6E+4	3,0E+4	6,1E+4

Se puede ver que el contenido en agua (hasta un 3,5 %) no afecta al valor de la energía de activación.

Utilizando los valores de E_a y A obtenidos por Emsley y por Lundgaard se pueden obtener las curvas de expectativa de vida, ecuación A.14, que se muestran en la Figura A.2.

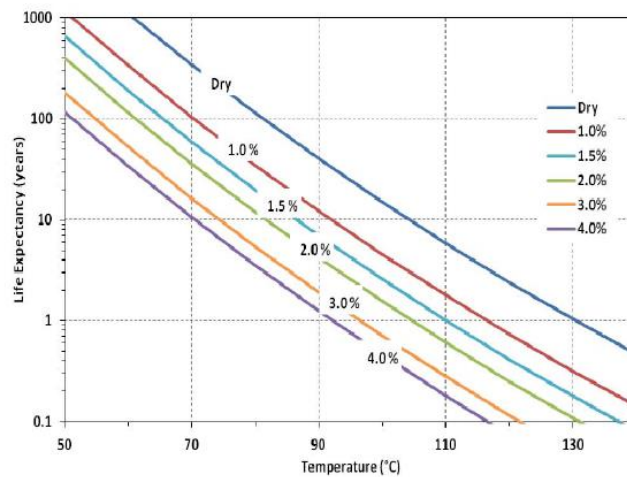


Figura A.2 Curvas de expectativa de vida obtenidas utilizando los valores de E_a y A obtenidos por Emsley y por Lundgaard [134]

Trabajos de Lelekakis

En los experimentos de Emsley y de Lundgaard se controló el contenido inicial de agua en el papel, sin embargo, a lo largo de los ensayos de envejecimiento el contenido en agua iba variando de una forma no controlada, ya que la hidrólisis de la celulosa consume agua, mientras que la oxidación del papel produce agua. A diferencia de los ensayos anteriores, en los experimentos de Lelekakis [86], [134] se modificaba el contenido en humedad del aceite con el fin de mantener el contenido en agua del papel dentro de un estrecho rango de valores.

La Figura A.3 muestra la evolución del grado de polimerización en el tiempo obtenidos por Lelekakis para el caso de los ensayos con un nivel de oxígeno reducido (inferior a 6.000 ppm).

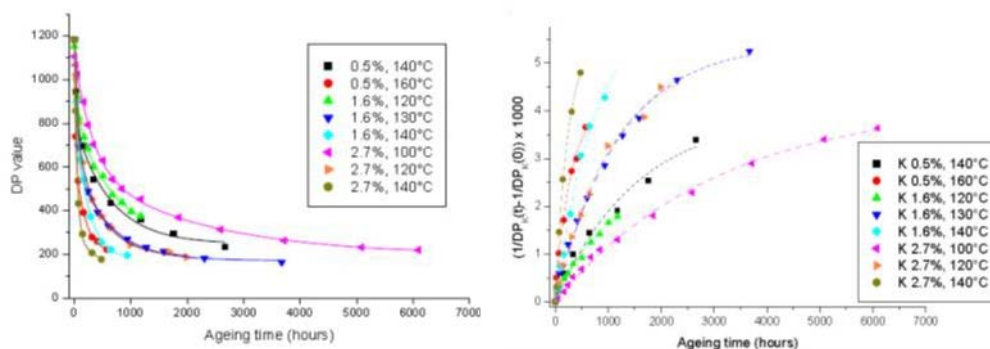


Figura A.3 Evolución del grado de polimerización con el tiempo de envejecimiento en los experimentos con bajo contenido en oxígeno [134].

A diferencia de las observaciones de Emsley y de Lundgaard, Lelekakis comprobó que en el caso de los experimentos con un bajo contenido en oxígeno, si se mantiene constante la humedad durante el proceso de envejecimiento, la tasa de reacción no se mantiene constante, lo que significa que la cinética de la reacción de envejecimiento no corresponde a una reacción de orden 0.

Si se dibuja el logaritmo de la tasa media de reacción frente a la temperatura, ver Figura A.4, Lelekakis obtuvo que la energía de activación es diferente para cada humedad, ver Tabla A.4. El valor medio de la energía de activación resultó ser 103 kJ/mol, valor cercano a los 111 kJ/mol reportados por Emsley.

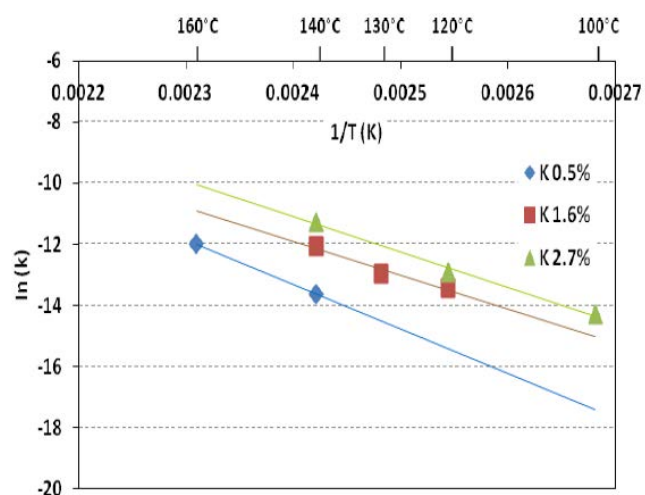


Figura A.4 Obtención de la energía de activación a partir de la tasa de reacción [134]

Tabla A.4 Valores de A y de E obtenidos por Lelekakis para la reacción de hidrólisis del papel Kraft

<i>Humedad</i>	<i>Ea (kJ/mol)</i>	<i>A (h⁻¹)</i>	<i>Valor de A recalculado tomando Ea=111 kJ/mol</i>
0,5 %	121	2,58E+09	1,42E+08
1,6 %	92	2,19E+06	6,80E+08
2,7 %	97	1,99E+07	1,65E+09
Valor medio de Ea	103		

Como se desprende de la ecuación A.13 los valores de A se obtienen hallando la intersección de las rectas de la Figura A.4 con el eje de ordenadas. En la Tabla A.4 se muestran los valores obtenidos por Lelekakis y en la Figura A.5 se muestran los valores de A obtenidos por los tres autores mencionados para el caso de envejecimiento del papel con bajo contenido en oxígeno. Se puede ver que los valores obtenidos por los tres autores se ajustan bastante bien a una recta.

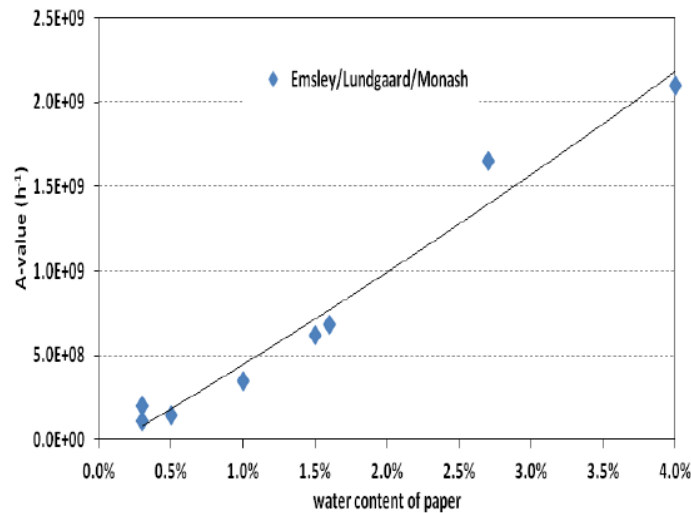


Figura A.5 Valores de A obtenidos por Emsley, Lundgaard y Lelekakis (indicados como Monash en la figura) en función de la humedad del papel para el caso de papel kraft envejecido en aceite con bajo contenido en oxígeno [134]

Usando los valores de E_a y A obtenidos se modificaron las curvas de expectativa de vida de la Figura A.2 resultando unas nuevas curvas que se muestran en la Figura A.6 para el caso de que el contenido en oxígeno del aceite sea reducido.

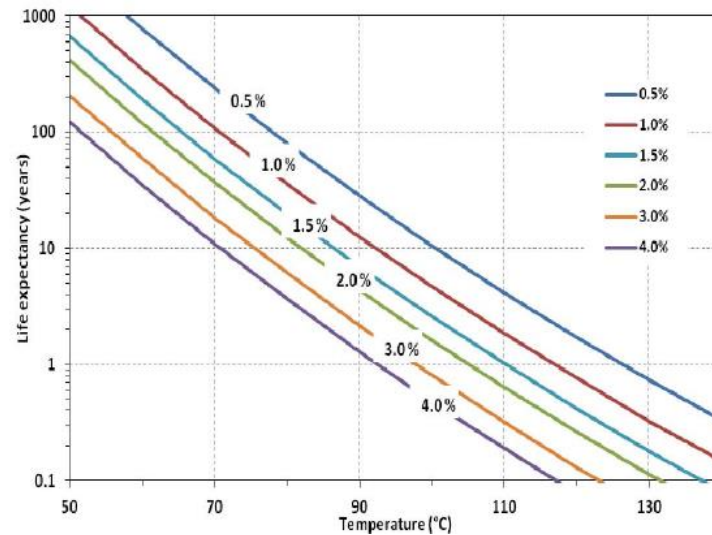


Figura A.6 Curvas de expectativa de vida obtenidas utilizando los valores de E_a y A obtenidos por Emsley para bajo contenido de oxígeno en aceite por Lundgaard y por Lelekakis [134]

Las diferencias entre la vida calculada utilizando las curvas de la Figura A.2 y las de la Figura A.6 pueden llegar a ser importantes en el caso de bajas humedades y temperaturas reducidas, como se observa en Tabla A.5.

Tabla A.5 Diferencia entre la vida calculada utilizando la Figura A.2 y la calculada utilizando la Figura A.6.

Tem (°C)	1.0 %	1.5 %	2.0 %	3.0 %	4.0 %
50	30.3 years	1.1 years	15.6 years	24.4 years	4.4 years
60	8.8 years	0.3 years	4.5 years	7.1 years	1.3 years
70	2.7 years	36.1 days	1.4 years	2.2 years	0.4 years
80	0.90 years	12.0 days	0.5 years	0.7 years	47.8 days
90	116.5 days	4.2 days	59.9 days	93.7 days	16.9 days
100	43.5 days	1.6 days	22.4 days	34.9 days	6.3 days
110	17.1 days	14.9 hours	8.8 days	13.7 days	2.5 days
120	7.0 days	6.1 hours	3.6 days	5.7 days	1.0 days
130	3.0 days	2.6 hours	1.6 days	2.4 days	10.5 hours
140	1.4 days	1.2 hours	16.8 hours	1.1 days	4.7 hours

A.3. Influencia del oxígeno.

Según Lelekakis los ensayos en viales cerrados sin presencia de oxígeno no representan adecuadamente las condiciones que se tienen en transformadores de libre respiración.

Trabajos de Emsley

Emsley [6] estudió la oxidación de papeles muy secos (<0,1 % de humedad) y papeles muy húmedos (5,5 a 7,5 % de humedad) en ambientes con un contenido en oxígeno medio (10.000 ppm) y alto (30.000 ppm) y encontró que la tasa de reacción se reduce con bajos contenidos en agua a 120 °C cuando la concentración de oxígeno se incrementa desde 400 ppm a 10.000 ppm. Como consecuencia de sus ensayos Emsley concluyó que el agua y la temperatura son igualmente efectivos en acelerar el envejecimiento del papel y el oxígeno es tres veces menos efectivo.

Considerando una energía de activación de 111 kJ/mol, Emsley obtuvo para el factor A en presencia de oxígeno un valor de $2.0E+08 \text{ h}^{-1}$.

Trabajos de Lundgaard

Lundgaard llega a conclusiones bien distintas [77], ya que según él, el envejecimiento del papel en exceso de oxígeno es entre 2 y 3 veces más rápido que en vacío.

Tomando como energía de activación 111 kJ/mol, Lundgaard obtuvo para A el valor de $(8,3 \pm 2,8)E+08 \text{ h}^{-1}$.

Sin embargo, como se indicó anteriormente, en 2008 Lundgaard [80] obtuvo que la energía de activación es diferente para la hidrólisis y para la oxidación, con lo que tomando un valor de 89 kJ/mol para la energía de activación de la reacción de oxidación llegó a que el valor de A es $4,6E+05 \text{ h}^{-1}$.

Trabajos de Lelekakis

Lelekakis realizó un conjunto de ensayos manteniendo el contenido en oxígeno entre 7.000 y 14.000 ppm (contenido en oxígeno medio) y otro conjunto manteniendo el contenido en oxígeno entre 16.500 y 25.000 ppm (contenido en oxígeno alto). En las figuras A.7 y A.8 se muestra la evolución del grado de polimerización para el papel Kraft en el caso de que el contenido en oxígeno sea medio y alto respectivamente.

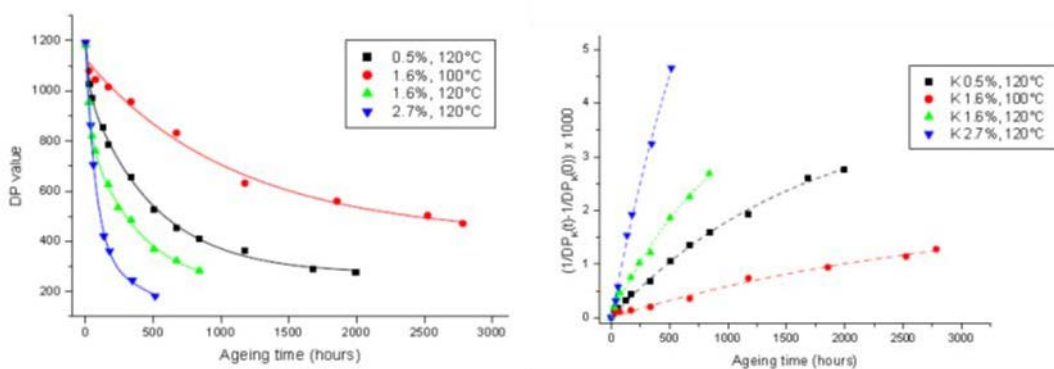


Figura A.7 Evolución del grado de polimerización del papel kraft con el tiempo de envejecimiento en los experimentos con contenido en oxígeno medio.

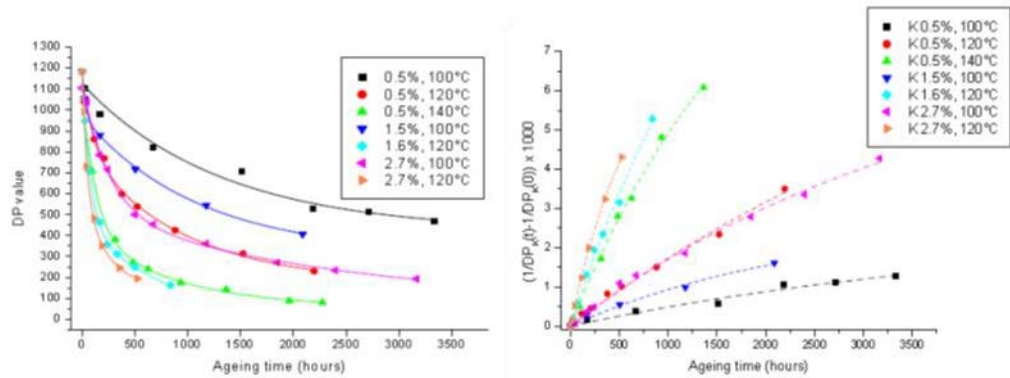


Figura A.8 Evolución del grado de polimerización del papel kraft con el tiempo de envejecimiento en los experimentos con contenido en oxígeno alto.

El incremento del contenido en oxígeno del aceite conlleva un incremento en la tasa de envejecimiento del papel para la misma humedad y temperatura. Las tasas de reacción de los experimentos con alta concentración de oxígeno resultaron ser superiores a las de concentración media de oxígeno excepto en el caso de alto contenido en agua (2,7 %) en el que la reacción parece más activa con contenido en oxígeno medio. Estos resultados están en línea con los publicados por Lundgaard. Las Tablas A.6 y A.7 muestran las tasas de reacción con contenido en oxígeno medio y alto.

Tabla A.6 Tasa de reacción (k) para los ensayos de envejecimiento del papel Kraft con contenido en oxígeno medio.

Temperatura (°C)	Humedad		
	0,5%	1,6%	2,7%
100		0,45E-06	
120	1,41E-06	3,1E-06	9,05E-06

Tabla A.7 Tasa de reacción (k) para los ensayos de envejecimiento del papel Kraft con contenido en oxígeno alto.

Temperatura (°C)	Humedad		
	0,5%	1,6%	2,7%
100	0,38E-06	0,74E-06	1,34E-06
120	1,53E-06	6,19E-06	8,31E-06
140	5,38E-06		

Como se observa en las figuras A.7 y A.8 las isotermas no son lineales, por ello es más preciso utilizar una ecuación de primer orden para modelar la reacción química

$$\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_0} = \frac{k_{10}}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}) \quad (\text{A.18})$$

Los coeficientes K_{10} y K_2 se muestran en las Tablas A.8 y A.9.

Tabla A.8 Coeficientes de la tasa de reacción de primer orden para los ensayos de envejecimiento del papel Kraft con contenido en oxígeno medio.

Temperatura (°C)	Humedad					
	0,5%		1,6%		2,7%	
	K_{10}	K_2	K_{10}	K_2	K_{10}	K_2
95,5			6,90E-07	3,40E-04		
120	2,41E-06	6,10E-4	4,76E-06	1,03E-03	1,13E-05	9,50E-04

Tabla A.9 Coeficientes de la tasa de reacción de primer orden para los ensayos de envejecimiento del papel Kraft con contenido en oxígeno alto.

Temperatura (°C)	Humedad					
	0,5 %		1,6 %		2,7 %	
	K_{10}	K_2	K_{10}	K_2	K_{10}	K_2
100	5,40E-07	2,10E-04	1,14E-06	4,20E-04	1,94E-06	2,60E-04
120	1,90E-06	1,90E-4	7,77E-06	5,60E-04	1,21E-05	1,57E-03
140	6,33E-06	5,30E-04				

La energía de activación y el coeficiente A se calculó gráficamente dibujando el logaritmo de la tasa de reacción frente a la inversa de la temperatura absoluta, ver Figura A.9 y se muestran en la Tabla A.10.

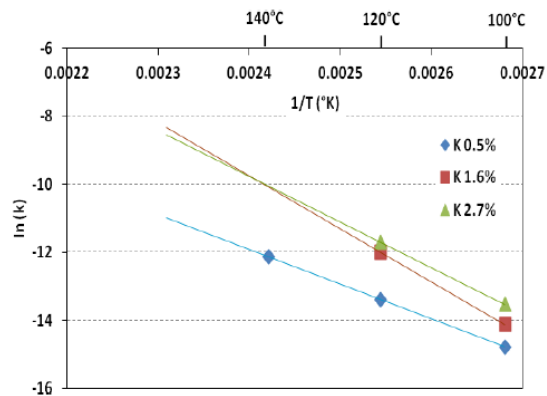


Figura A.9 Obtención de la energía de activación y del coeficiente A a partir de la tasa de reacción para el caso de papel Kraft con alto contenido en oxígeno.

Tabla A.10 Energía de activación y coeficiente A para los ensayos de envejecimiento del papel Kraft con contenido en oxígeno medio y alto.

<i>Humedad</i>	<i>Oxígeno</i>	<i>Ea (kJ/mol)</i>	<i>A (h⁻¹)</i>	<i>Valor de A recalculado con Ea=111 kJ/mol</i>
1,6%	Medio	118	1,52E+10	9,33E+08
0,5%	Alto	85	2,66E+05	3,05E+09
1,6%	Alto	130	1,04E+12	4,70E+09
2,7%	Alto	111	5,36E+09	

El valor medio de la energía de activación para el caso de alto contenido en oxígeno es 109 kJ/mol, similar a los 111 kJ/mol reportados por Emsley. El valor para 0,5 % de humedad y contenido en oxígeno alto es 85 kJ/mol, similar a los 89 kJ/mol obtenidos por Lundgaard. El valor de A para papel seco con alto oxígeno es en torno a la mitad del obtenido por Lundgaard. Como se muestra en la Figura A.10 los valores de A difieren mucho según el contenido en oxígeno sea bajo, medio o alto, esto muestra la necesidad de tener en cuenta el contenido en oxígeno para cuantificar el envejecimiento.

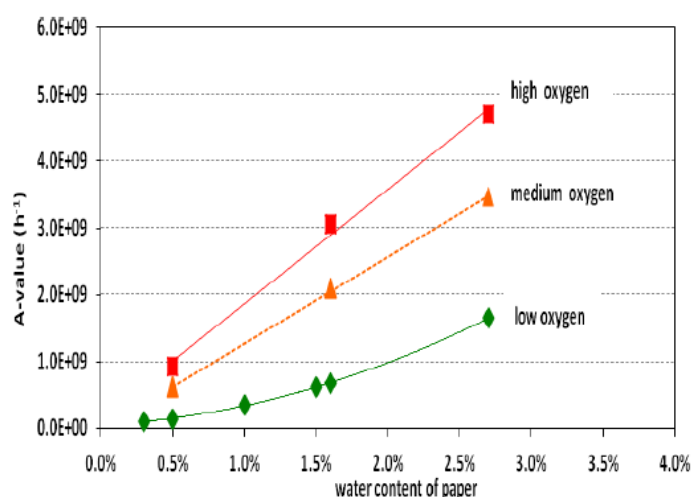


Figura A.10 Valores de A (recalculados usando Ea=111 kJ/mol) en función de la humedad y del nivel de oxígeno. Para el caso de bajo nivel de oxígeno la gráfica incluye los valores de Lundgaard y de Lelekakis.

Con los valores de A calculados se obtuvieron las curvas de expectativa de vida para contenidos en oxígeno medio y alto, que se muestran en las figuras A.11 y A.12.

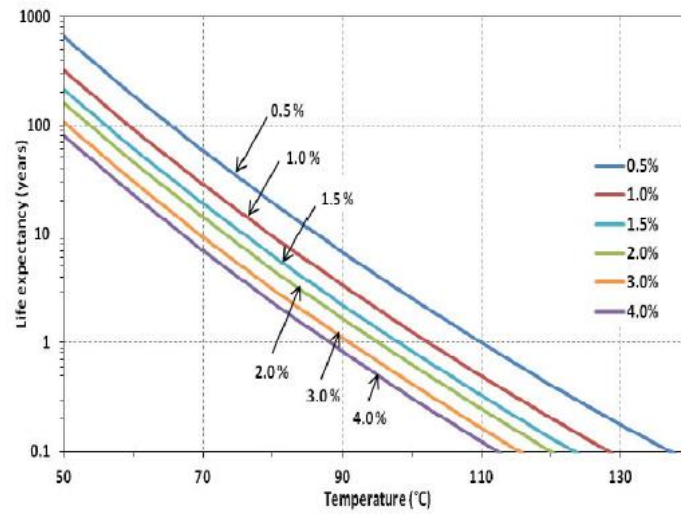


Figura A.11 Curvas de expectativa de vida para papel kraft con contenido medio en oxígeno obtenidas utilizando los valores A obtenidos por Lelekakis y $E_a=111$ kJ/mol.

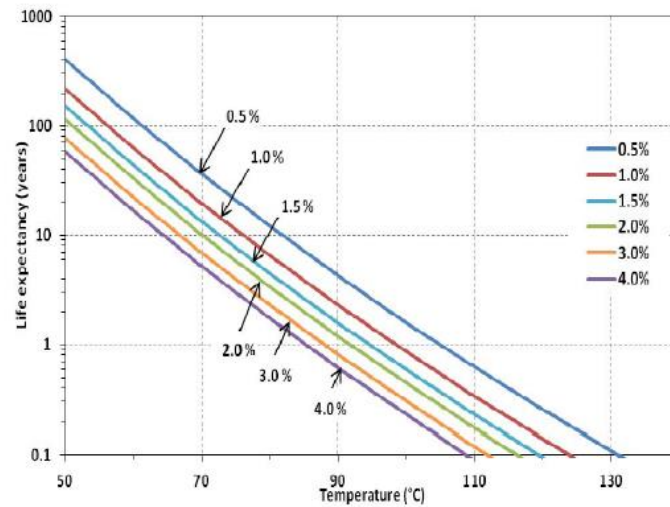


Figura A.12 Curvas de expectativa de vida para papel Kraft con alto contenido en oxígeno obtenidas utilizando los valores A obtenidos por Lelekakis y $E_a=111$ kJ/mol.

El factor de disminución de vida cuando el contenido en oxígeno pasa de bajo a medio o de bajo a alto se muestra en la Tabla A.11.

Tabla A.11 Coeficientes de reducción de vida del papel Kraft al cambiar el contenido en oxígeno medio.

Contenido en agua	0,5 %	1,0 %	1,5 %	2,0 %	3,0 %	4,0 %
De bajo a medio	4,1	3,7	3,1	2,6	1,9	1,5
De bajo a alto	6,6	5,5	4,4	3,6	2,7	2,1

APÉNDICE B.

Resultados de los indicadores cromatográficos

Además de los ensayos descritos en el Capítulo 3, y cuyos resultados fueron empleados en los distintos capítulos de la tesis, como parte de este trabajo se realizaron algunos ensayos de envejecimiento sobre viales sellados y rellenos con un gas inerte. A continuación se comparan los resultados obtenidos al analizar el aceite de los viales con cabeza rellena de argón y de aire a lo largo de las seis semanas de duración del ensayo a una temperatura de 130 °C. En la sección B.1 se muestran los resultados de los ensayos de compuestos furánicos y de fenol en el aceite y en la B.2 se muestra los resultados de los análisis de gases disueltos.

B.1. Contenido en furanos

En las siguientes figuras, se muestra la evolución de las concentraciones de 2FOL, 2FAL, 5HMF, 2ACF, 5MEF y 2FOL con el tiempo en los viales rellenos con aire y los rellenos con argón.

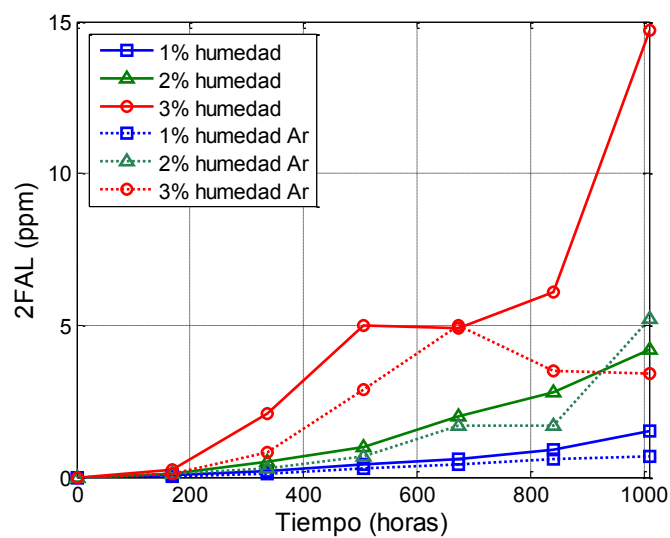


Figura B.1 Generación de 2FAL durante los ensayos en los viales con colchón de argón y de oxígeno

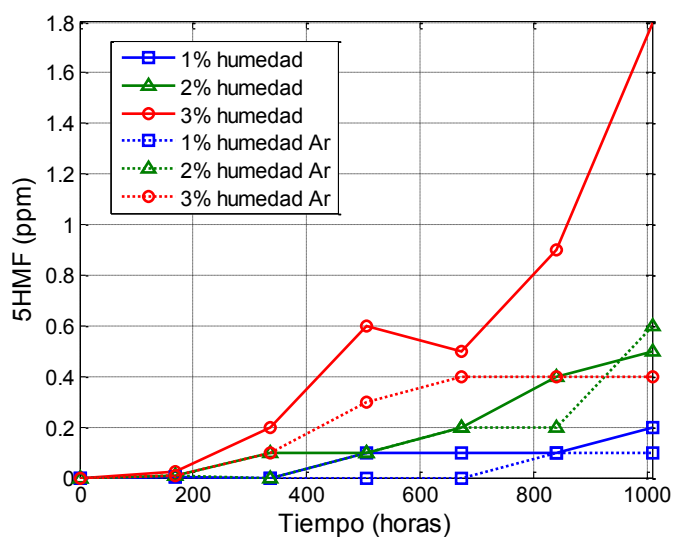


Figura B.2 Generación de 5HMF durante los ensayos en los viales con colchón de argón y de oxígeno

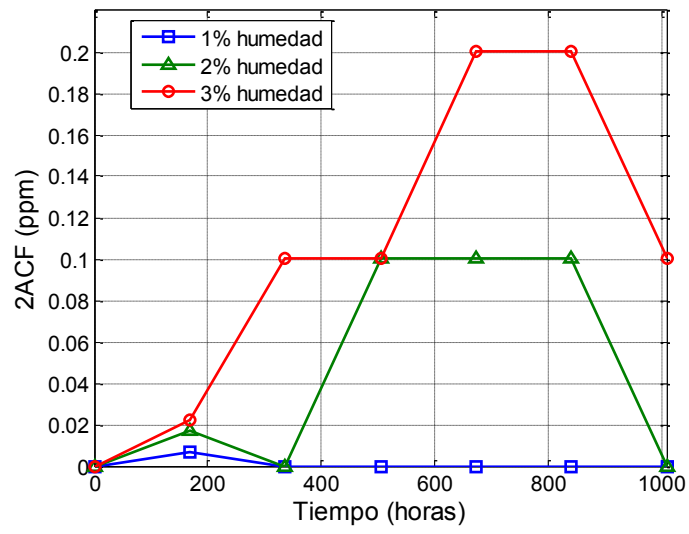


Figura B.3 Generación de 2ACF durante los ensayos en los viales con colchón de oxígeno

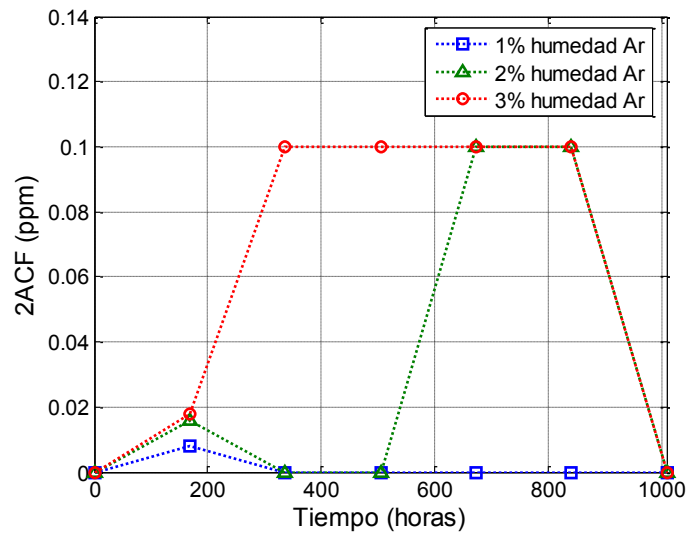


Figura B.4 Generación de 2ACF durante los ensayos en los viales con colchón de argón

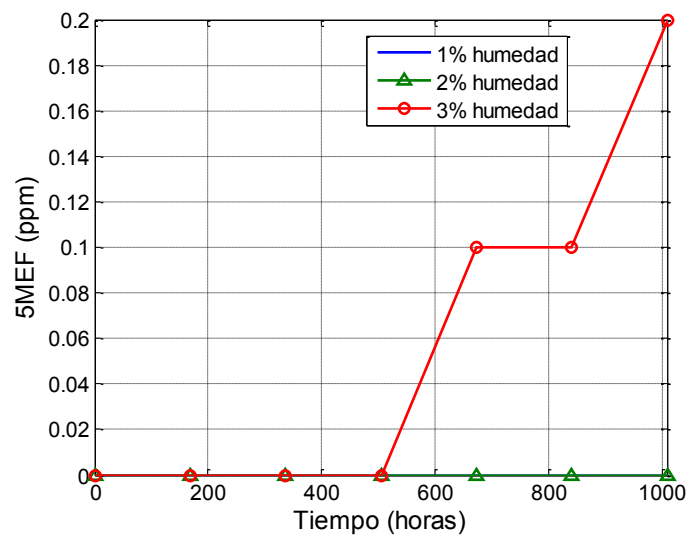


Figura B.5 Evolución 5MEF en presencia de oxígeno.

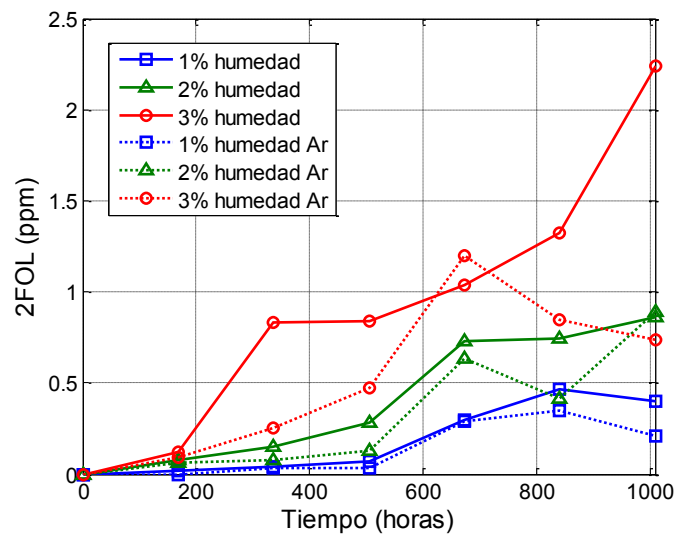


Figura B.6 Generación de 2FOL durante los ensayos en los viales con colchón de argón y de oxígeno

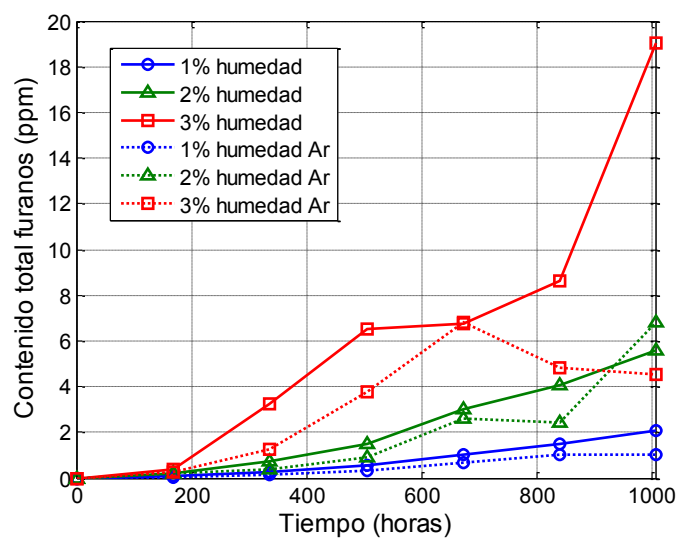


Figura B.7 Evolución del contenido global de furanos a lo largo del ensayo en los viales con colchón de argón y de oxígeno

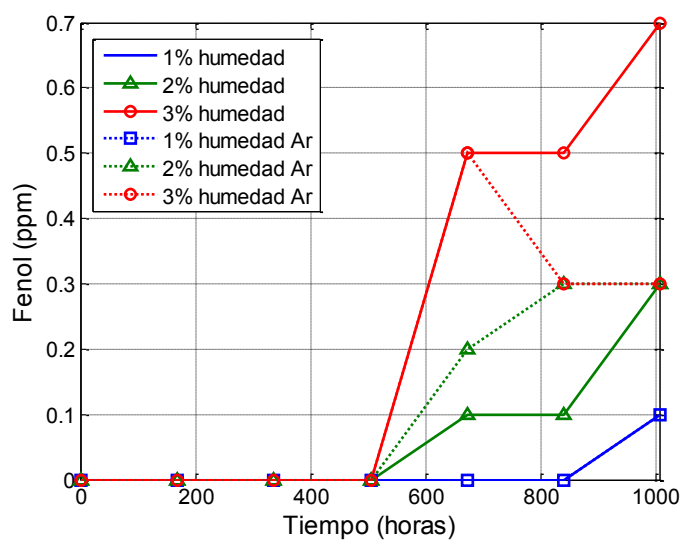


Figura B.8 Evolución del contenido de fenol a lo largo del ensayo en los viales con colchón de argón y de oxígeno (superior) y grado de polimerización del papel (inferior)

B.2. Contenido de gases disueltos

A continuación se muestra la evolución de los distintos gases disueltos en el aceite de los viales a lo largo de los experimentos realizados a 130 °C.

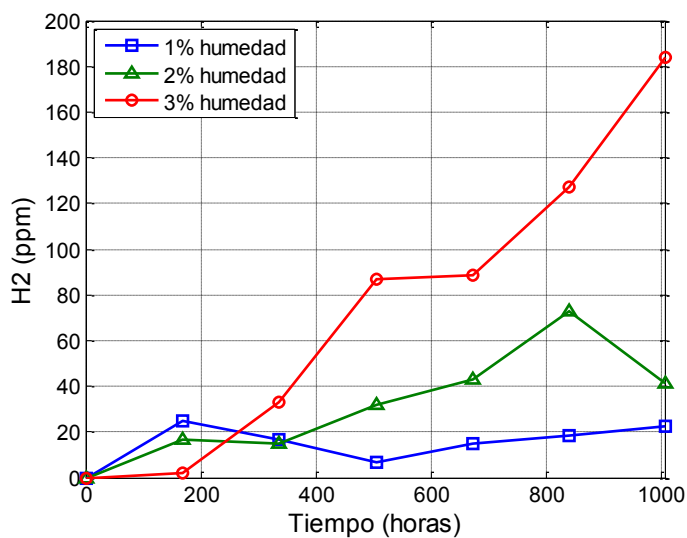


Figura B. 9 Evolución del contenido de H₂ en los viales con colchón de aire para las tres humedades ensayadas

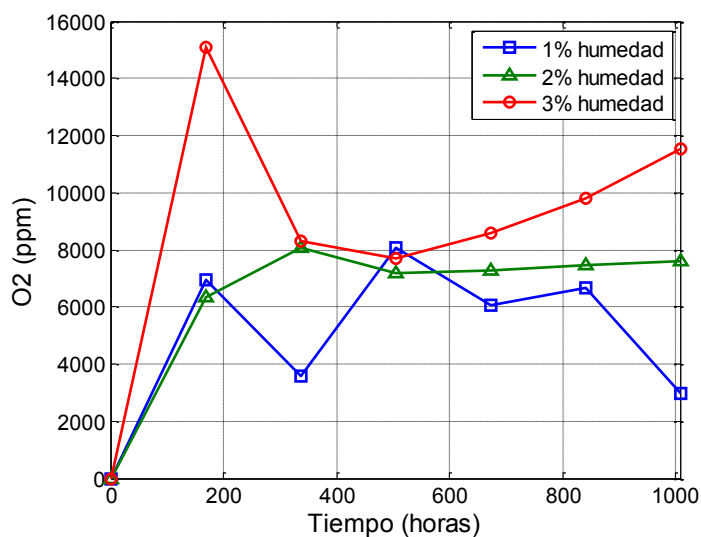


Figura B.10 Evolución del contenido de O₂ en los viales con colchón de aire para las tres humedades ensayadas

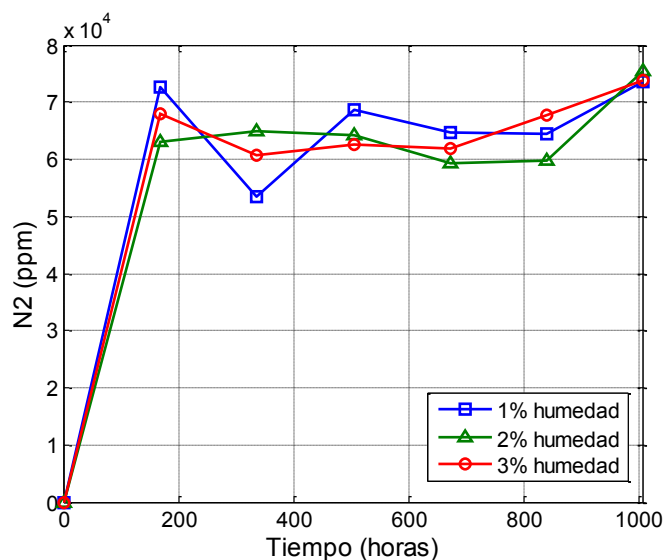


Figura B.11 Evolución del contenido de N₂ en los viales con colchón de aire para las tres humedades ensayadas

Como cabía esperar, las concentraciones gases CH₄, C₂H₄ y C₂H₆ (Figuras B.12 a B.14) van aumentando a lo largo de todo el ensayo, pero no muestran una correlación con el envejecimiento del papel. Esto se debe a que estos gases se generan al degradarse el aceite, y en todos los casos la temperatura de ensayo fue la misma. No se detectó acetileno, al estar este gas relacionado directamente a arcos eléctricos en el aceite o temperaturas superiores a los 700 °C.

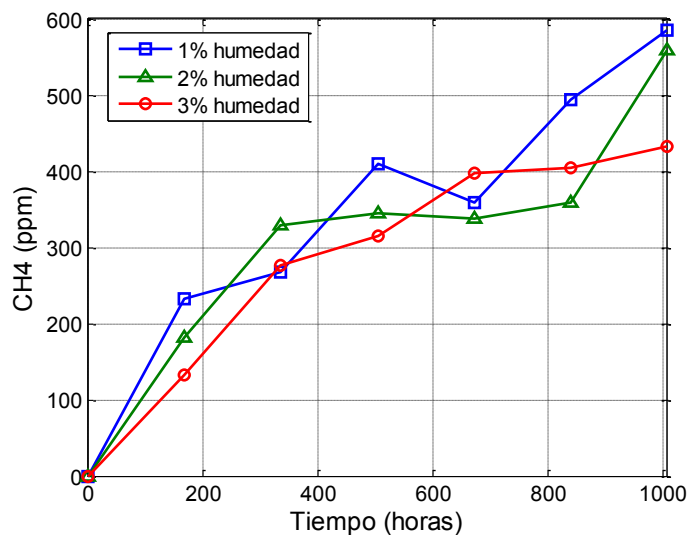


Figura B.12 Evolución del contenido de CH₄ en los viales con colchón de aire para las tres humedades ensayadas

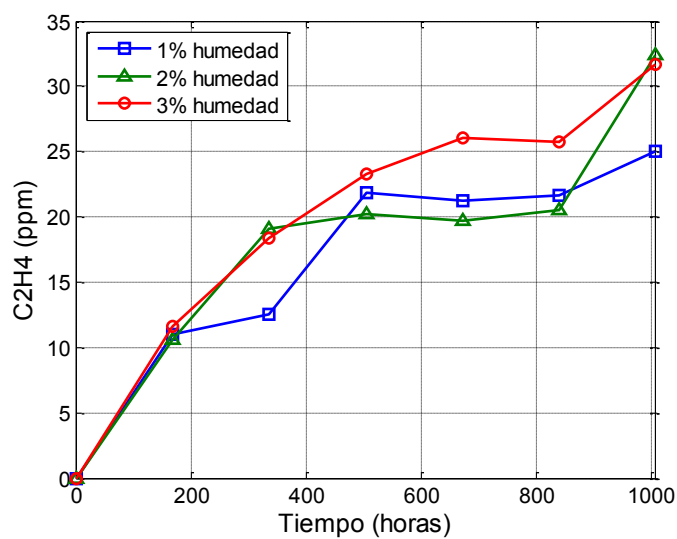


Figura B.13 Evolución del contenido de C_2H_4 en los viales con colchón de aire para las tres humedades ensayadas

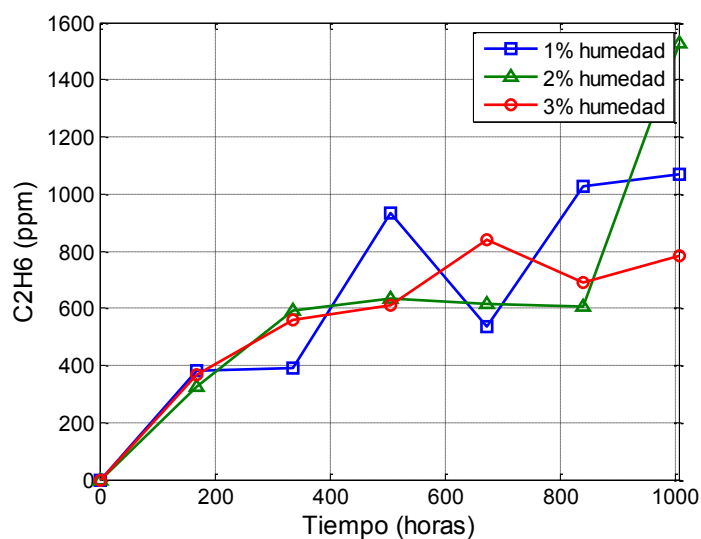


Figura B.14 Evolución del contenido de C_2H_6 en los viales con colchón de aire para las tres humedades ensayadas

En las Figuras B.15 y B.16 se ha representado la evolución del CO y del CO_2 , y en la Figura B.18 la evolución de su cociente. Tanto el CO_2 como el cociente muestran una clarísima correlación con el envejecimiento del papel y por lo tanto con la humedad inicial de la muestra.

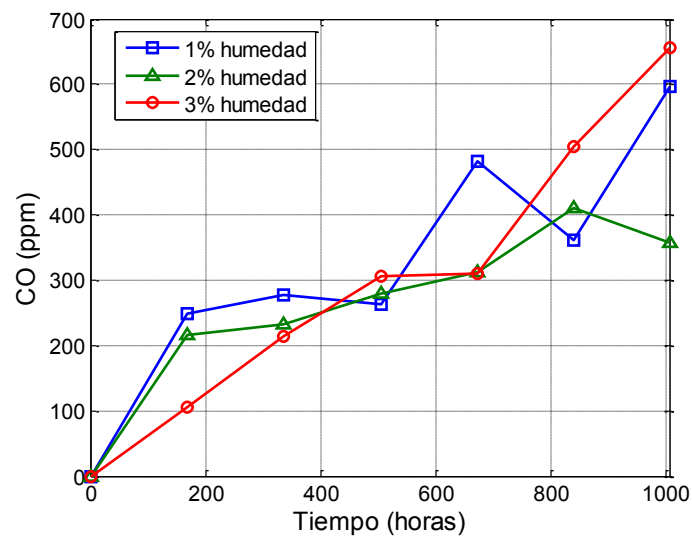


Figura B.15 Evolución del contenido de CO en los viales con colchón de aire para las tres humedades ensayadas

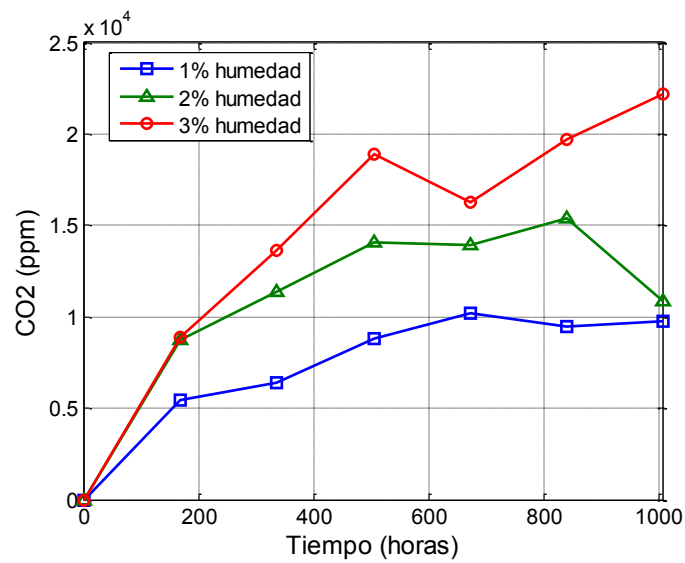


Figura B.16 Evolución del contenido de CO₂ en los viales con colchón de aire para las tres humedades ensayadas

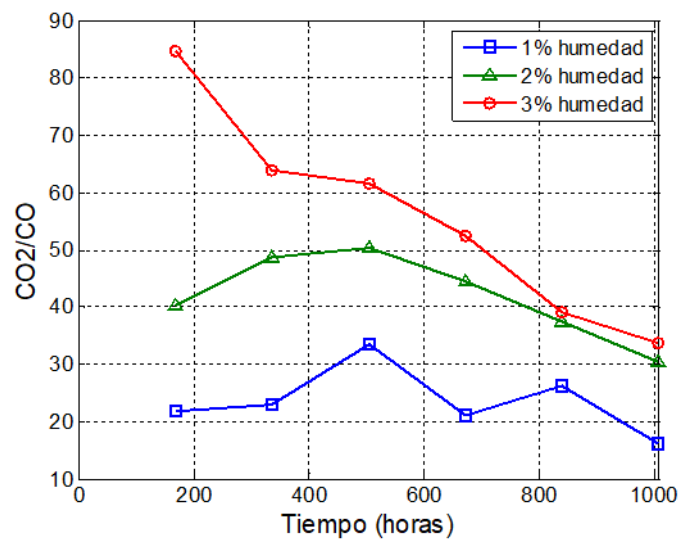


Figura B.17 Evolución de la relación CO/CO_2 en los viales con colchón de aire para las tres humedades ensayadas

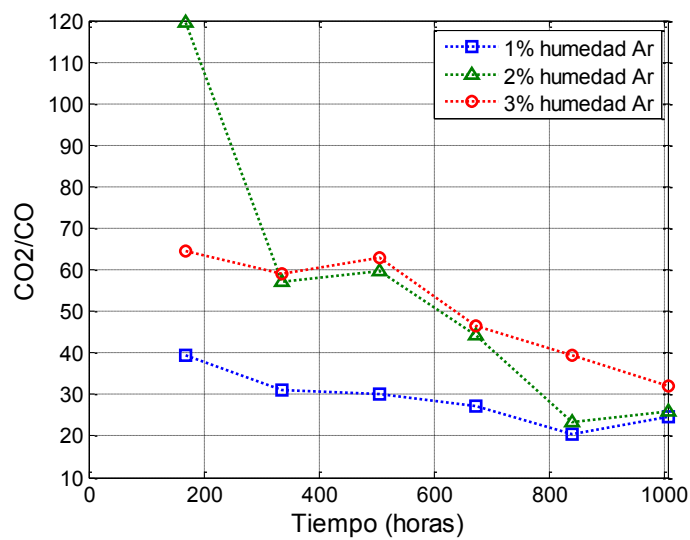


Figura B.18 Evolución de la relación CO/CO_2 en los viales con colchón de argón para las tres humedades ensayadas

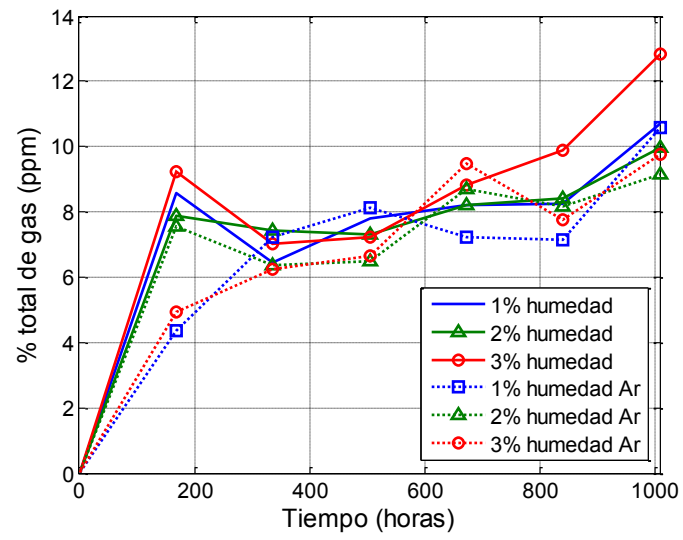


Figura B.19 Evolución del porcentaje total de gas

APÉNDICE C.

Resultados de los ensayos físico-químicos

A continuación se describen los resultados de los ensayos físico-químicos obtenidos a la temperatura de 130 °C. En la sección C.1 se muestran los resultados de los ensayos de grado de polimerización, en la sección C.2 se muestran los resultados de los análisis físico-químicos realizados sobre el aceite.

C.1. Grado de polimerización del papel.

En la Figura C.1 se muestran las curvas de evolución del DP en el caso de los viales con colchón de Argón frente a la evolución en los viales con colchón de aire. Como se puede ver no hay una gran diferencia entre el ritmo de envejecimiento del papel en ambos casos.

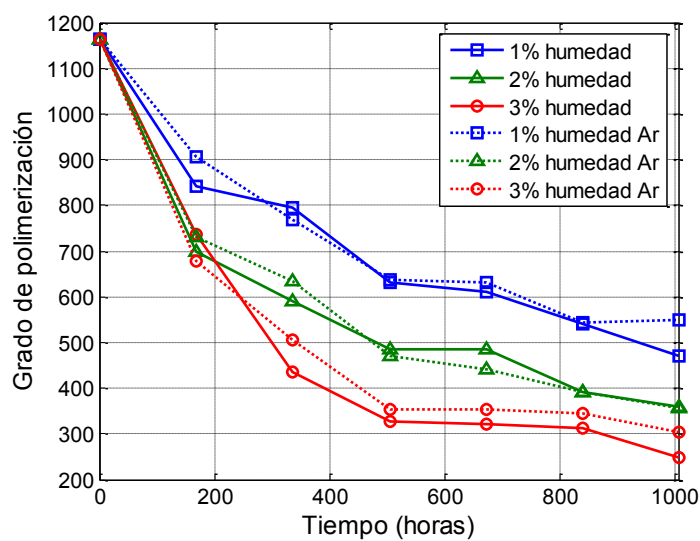


Figura C.1 Comparación de los resultados de grado de polimerización en aire y en argón para distintas humedades a lo largo del ensayo

C.2. Análisis físico químicos sobre el aceite

La Figura C.2 muestra la concentración de humedad en el aceite a lo largo del ensayo sobre viales con cabeza de aire y con cabeza de argón. Como se puede ver el contenido de humedad se mantiene estable a lo largo de todo el ensayo en ambos casos.

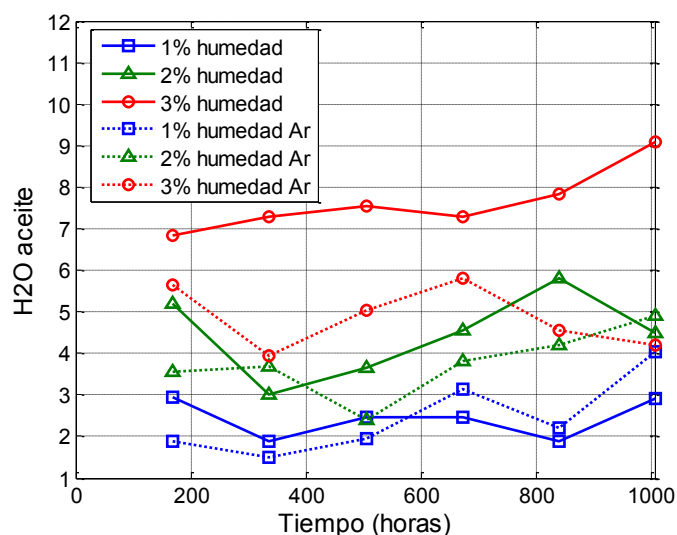


Figura C.2 Evolución de la concentración de humedad en el aceite en los viales con colchón de aire y de argón para las tres humedades ensayadas

Si nos fijamos en la acidez del aceite, ver Figura C.3, se puede concluir que el aceite envejece a lo largo de todo el ensayo siendo mayor el ritmo de envejecimiento en el caso de los viales con colchón de aire.

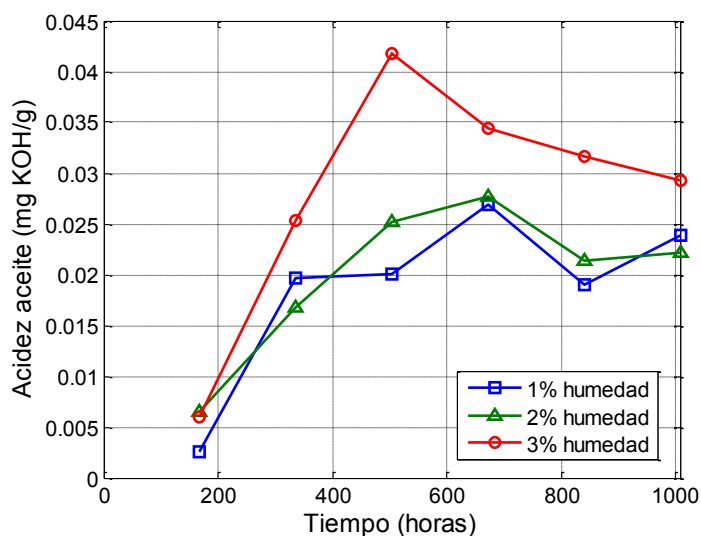


Figura C.3 Evolución de la acidez del aceite en los viales con colchón de aire

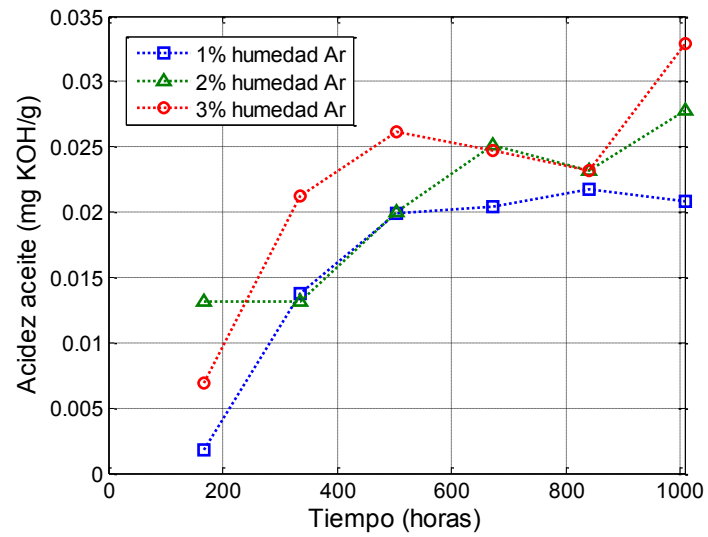


Figura C.4 Evolución de la acidez del aceite en los viales con colchón de argón.